

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102091 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 7/12, 5/02, 201/00 (71) 出願人/米国を除く全ての指定国について: 東陶機器株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP). ジャパンハイドロテクトコーティングス株式会社 (JHCC LTD) [JP/JP]; 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町13番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06854 (72) 発明者: および
- (22) 国際出願日: 2003年5月30日 (30.05.2003) (75) 発明者/出願人/米国についてののみ: 高橋 一雄 (TAKA-HASHI, Kazuo) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 島井 曜 (SHIMAI, Akira) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 下吹越 光秀 (SHIMO-HIGOSHI, Mitsuhide) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-157654 2002年5月30日 (30.05.2002) JP
特願2002-157655 2002年5月30日 (30.05.2002) JP
特願2002-157656 2002年5月30日 (30.05.2002) JP

/続葉有/

(54) Title: PHOTOCATALYTIC COATING MATERIAL, PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, SELF-CLEANING WATER-BASED COATING COMPOSITIONS, AND SELF-CLEANING MEMBER

(54) 発明の名称: 光触媒性コーティング剤、光触媒性複合材及びその製造方法並びに自己浄化性水性塗料組成物及び自己浄化性部材

(57) Abstract: A photocatalytic coating material which comprises (a) photocatalytic oxide particles, (b) a hydrophobic-resin emulsion, and (c) water, wherein the photocatalytic oxide particles have a smaller average particle diameter than the particles dispersed in the hydrophobic-resin emulsion. Also provided is a self-cleaning water-based coating composition which comprises (a) an aqueous silicone emulsion or the like, (b) photocatalyst particles or a photocatalyst sol, and (c) water, wherein the amount of the ingredient (b) on a solid basis is less than 5 wt.% of all solid components of the coating composition. Further provided is a self-cleaning water-based coating composition which comprises (a) an aqueous silicone emulsion or the like, (b) whiskers or the like, (c) photocatalyst particles, (d) an inorganic coloring pigment, and (e) water.

(57) 要約:

本発明である光触媒性コーティング剤は、(a) 光触媒性酸化化合物粒子と、(b) 疎水性樹脂エマルジョンと、(c) 水とを少なくとも含み、前記光触媒性酸化化合物粒子の平均粒径は、前記疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径よりも小さいものである。

また、自己浄化性水性塗料組成物は、(a) シリコン水性エマルジョン等、(b) 光触媒粒子または光触媒ゾル、(c) 水を含み、

(b) 成分の固形分が塗料全固形分の5重量未満であるものである。

さらに、(a) シリコン水性エマルジョン等、(b) ウィスカール等、(c) 光触媒粒子、(d) 無機着色顔料、(e) 水を含む自己浄化性水性塗料組成物も提供される。



WO 03/102091 A1



州市小倉北区 中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
Fukuoka (JP). 仙洞田 典雄 (SENDODA, Norio) [JP/JP];
〒802-8601 福岡県 北九州市小倉北区 中島2丁目1
番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 久我 辰彦
(KUGA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県 北九州市
小倉北区 中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社
内 Fukuoka (JP). 大久保 康次 (OKUBO, Koji) [JP/JP];
〒802-8601 福岡県 北九州市小倉北区 中島2丁目1
番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka (JP). 沖田 和正
(OKITA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒103-0001 東京都 中央
区 日本橋小伝馬町13番5号 ジャパンハイドロテクト
コーティングス株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都
千代田区 麹町5丁目7番 秀和紀尾井町1BRビル922号
Tokyo (JP).

- (81) 指定国/国内: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国/広域: ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光触媒性コーティング剤、光触媒性複合材及びその製造方法並びに自己浄化性水性塗料組成物及び自己浄化性部材

5

技術分野

本発明は、光触媒性コーティング剤、光触媒性複合材及びその製造方法並びに建物の壁面等に塗布する塗料のうち、自己浄化性を発揮するものに関する。

10

背景技術

近年、光触媒材料が、建物外装に被覆することで、太陽光の照射により親水化して降雨によるセルフクリーニング機能を有する材料として注目されている。また、 NO_x 等の有害ガスを分解する環境上好ましい材料としても注目されている。

15

例えば、特開平10-195333号公報には、水溶性珪酸塩、硬化剤及び光触媒粉末（二酸化チタンまたは酸化亜鉛）を含む塗料を、トンネルやガードレールに塗布し、加熱処理することで、 NO_x を分解することができる塗膜が形成されることが開示されている。

20

特開平10-237354号公報には、珪酸リチウムと二酸化チタンを含有する塗料を塗布し、加熱処理することで、自浄効果に優れた建材が得られることが開示されている。

25

また、作業環境、周辺への影響、臭いなどの観点から、最近では溶剤系塗料よりも水系塗料（水性塗料）を用いる傾向が高まりつつある。そのため、上記建物外装等に塗布するための光触媒の水性コート剤も提案されている。

例えば、特開平10-195369号公報には、光触媒とパーフルオロコポリマーをエマルジョンの状態では配合する塗料組成物が開示されて

いる。

特開平 10-279886 号公報には、光触媒とフルオロ基が含有されているシリコンエマルジョンのコーティング組成物が提案されている。

- 5 更に、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は、晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は、降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は、雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが見れる。
- 10

建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が汚染対策を複雑にしているものと考えられる。

15 (橘高義典著“外壁仕上塗料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第 404 号、1989 年 10 月、p.15-24)

- 従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのがよいと考えられている(高分子、44 巻、1995 年 5 月号、p.307)。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている(新聞“化学工業日報”、1995 年 1 月 30 日)。この報告によれば、この塗膜は水との接触角が $30 \sim 40^\circ$ の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は、 20° から 50° であり、水との接触角が $30 \sim 40^\circ$ のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。また、従来、アクリル樹
- 20
- 25

- 脂、アクリルシリコーン樹脂、水性シリコーン、シリコーン樹脂とアクリルとの樹脂とのブロック重合体、アクリルスチレン樹脂、ソルビタン脂肪酸エチレンオキサイド、ソルビタン脂肪酸エステル、ウレタン系アセテート、ポリカーボネートジオールおよび/またはポリイソシアネート
- 5 の架橋型ウレタン、ポリアクリル酸アルキルエステル架橋体からなる種々の親水性塗料が市販されている。これらの親水性塗料の水との接触角は、せいぜい $50 \sim 70^\circ$ であり、親油性成分を多く含む都市煤塵による汚れを効果的に防止することができない。

- 上記の課題を解決するものとして、光触媒を含有する塗料組成物が提案されている。光触媒含有塗膜は屋外光の紫外線により表面を親水化することが可能であり、水との接触角においては 20° 以下を維持することが可能である。また、光触媒の酸化分解力により外壁に発生するカビ類、藻類の繁殖を抑制したり、 NO_x 、 SO_x 等の有害物質を除去する効果も併せ持つ。
- 15 光触媒を含有する塗料組成物として、①WO 98/03607号公報、②特開平11-1659号公報、③特開2002-69376号公報、④特開平10-316937号公報があげられる。

- WO 98/03607号公報には、金属酸化物からなる光触媒粒子と、シリカ微粒子、シリコーン樹脂被膜を形成可能なシリコーン樹脂被膜前
- 20 駆体、およびシリカ被膜を形成可能なシリカ被膜前駆体からなる群から選択される少なくとも一種と、溶媒を含み、該組成物中の前記光触媒粒子及び前記シリカ微粒子または前記前駆体のシリカ換算重量の合計量の濃度が $0.01 \sim 5$ 重量%である組成物が挙げられている。また、上記公報では、シリコーン樹脂被膜を形成可能なシリコーン樹脂被膜前駆体
- 25 としては、その実施例で四官能シランを用いている。更に、上記公報にあっては、光の乱反射による白濁を防止して、実質的に透明とするためには膜厚を $0.4 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましいことも記載されている。更に上記公報実施例では四官能シランを溶解させるため水とともにメタ

ノール、プロパノールなど有機樹脂溶解力の強いアルコールを使用している。

特開平 1 1 - 1 6 5 9 号公報では、フッ素樹脂及びシリカ(或いはシリカ前駆体)若しくはシリコン(或いはシリコン前駆体)中に光触媒を分散し、塗料組成物を得ている。実施例では高い耐久性を得るために溶剤系フッ素樹脂及び溶剤系シリコン系樹脂を用いている。溶剤系塗料は耐候性能に優れるが、エマルジョンペイントの様な溶剤に侵され易い有機系被塗物への塗装の場合には、塗装後耐候性が劣化する危険性が考えられる(不具合として剥離、クラック等の発生が考えられる)。また実施例では塗膜を 1 2 0 °C にて乾燥しており、当該技術においては塗装後の硬化条件も塗膜の耐久性に影響すると考えられる。

特開 2 0 0 2 - 6 9 3 7 6 号公報では、シリコン樹脂被膜を形成可能な三官能シリコン樹脂及び／又は三官能シリコン樹脂前駆体とウイスキー(又はマイカ、タルク)中に光触媒粒子又はゾルを混合し、光照射により水との接触角が 2 0 ° 以下まで低下する自己浄化性塗料組成物が開示されている。

特開平 1 0 - 3 1 6 9 3 7 号公報では、界面活性剤を含む水性シリコンエマルジョン樹脂中に 5 重量% 以上の光触媒粒子を分散し、塗料組成物を得ている。明細中では有機塗装板への直接塗装が可能と有り、実施例においては有機塗装板へ直接塗装を行い評価を行っている。

しかしながら、特開平 1 0 - 1 9 5 3 3 3 号公報や特開平 1 0 - 2 3 7 3 5 4 号公報の水性塗料は、プラスチックや塗装鋼板などの疎水性物質を表面に有する基材に対する濡れ性が悪いため、使用の対象がガラス、木材、金属などに限定されてしまう。

また、特開平 1 0 - 1 9 5 3 6 9 号公報や特開平 1 0 - 2 7 9 8 8 6 号公報の水性塗料は、プラスチックや塗装鋼板などの疎水性物質を表面に有する基材に対する濡れ性は改善されるものの、屋外での使用を想定した場合、塗装直後の水との接触角が大きく、降雨によるセルフクリー

ニング機能を使用直後から享受することができなかった。

また、環境負荷、施工者や施工地区周辺への配慮や安全性から塗料の水性化は必須の課題である。

- 5 外壁用などに用いる自己浄化性を有する塗料としては十分な耐候性が要求される。特に光触媒を含有する塗料で耐候性を高めるには、紫外線の照射で光触媒から発生したラジカルが下の層に届かない程度の膜厚（数 μm 以上）とし、光触媒の活性から下の層を保護する必要がある。しかし、一方、塗膜を厚くするとクラックが発生しやすく、光触媒を含む自己浄化性塗料にあつては耐候性とクラック発生防止とをいかに両立
10 させるかが課題となっている。

また、既存外壁の塗り替えでは有機系の下塗材を使用する場合が多い。これらの下塗材は、アクリルエマルジョンなどからなるため、強い溶剤に侵され易く、これら有機系被塗物へ直接塗布を行う場合、塗料の液性は水性が望ましい。

- 15 上記WO 98 / 0 3 6 0 7号公報にあつては、シリコーン樹脂被膜前駆体として四官能シランを主体として用いているが、四官能シランは耐候性を持たせるために数 μm の厚さにするとクラックを生じやすい。

- また、直接有機塗膜に塗布した場合、アルコール溶媒の樹脂溶解力が強いいため有機系被塗物を侵し、塗布後直ぐにクラックや剥離を起こす可能性もある。
20

- 本発明者らは、特開 2 0 0 2 - 6 9 3 7 6号公報によって、耐候性とクラックの生じ難さを兼ね備えた自己浄化性塗料組成物を提供することを目的とし、シリコーン樹脂被膜を形成可能な三官能シリコーン樹脂及び／又は三官能シリコーン樹脂前駆体にウィスカー等を配合した光触媒
25 塗料組成物を提案したが、塗料を水性化するまでには至らなかった。また、特開 2 0 0 2 - 6 9 3 7 6号公報では塗膜が硬いたため有機系塗物に塗布する際は、適当な中塗を必要とした。

更に、特開平 1 0 - 3 1 6 9 3 7号公報の実施例においては、有機塗

装板に1又は20 μm の塗膜を形成し、密着性等の評価を行っているが、有機塗装板に直接20 μm の膜厚を塗布した場合の密着性については充分と言えない。また、この場合の耐候性データーの開示はなかった。

- また、光触媒を含有し防汚性能を発揮する水性塗料組成物において、
- 5 常温塗装にて有機系被塗物へ十分な付着性を示し、しかも耐候性能を有する技術はこれまで開示されていない。

このように、これまで紫外線を遮蔽するのに十分な膜厚をつけて下地との密着性を有し、屋外で使用してもクラック等が発生せず、耐候性能を有する水性光触媒塗料組成物はなかった。

- 10 従って、本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、作業環境、周辺への影響、臭いなどの観点から問題がなく、プラスチックや塗装鋼板などの疎水性物質を表面に有する基材に塗布可能であり、疎水性物質を表面に有する基材に被膜を形成した場合に、基材と被膜との密着性が強固であり、かつ被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持される光触媒性コーティング剤、及びそれを疎水性物質を表面に有する基材
- 15 に被覆した光触媒性複合材並びにその製造方法を提供することにある。

- また、その目的は、光触媒を含有し防汚性能を発揮する水性塗料組成物において、常温塗装にて有機系被塗物へ十分な付着性を示し、しかも屋外で使用してもクラック等が発生せず、耐候性能を有する技術を提供することにある。
- 20

発明の開示

- 25 上記課題を解決すべく、(a)光触媒性酸化物粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水とを少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、前記光触媒性酸化物粒子の平均粒径は、前記疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする

光触媒性コーティング剤を提供する。

このような構成にすることで、作業環境、周辺への影響、臭いなどの観点での問題がなく、疎水性物質を表面に有する基材に被膜を形成した場合に、基材と被膜との密着性が強固であり、かつ被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持される光触媒性コーティング剤が提供可能となる。

上記光触媒性コーティング剤を、疎水性物質を表面に有する基材に塗布すると、粒径の小さな光触媒性酸化粒子が上方に移動する。それによって、被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるようになる。また、同時に、粒径の大きな疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子が下方に移動し、疎水性物質を表面に有する基材との密着性が増すのである。

本発明の好ましい態様においては、(a)光触媒性酸化粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水と、(d)シリカ粒子と、を少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、前記光触媒性酸化粒子及びシリカ粒子の平均粒径は、前記疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径よりも小さいようにする。

シリカ粒子が加わることで、被膜表面の塗装直後における水との接触角がより小さくなり、降雨によるセルフクリーニング機能をより使用直後から享受しやすくなる。

上記光触媒性コーティング剤を、疎水性物質を表面に有する基材に塗布すると、粒径の小さな光触媒性酸化粒子及びシリカ粒子が上方に移動する。それによって、被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるよ

うになる。また、同時に、粒径の大きな疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子が下方に移動し、疎水性物質を表面に有する基材との密着性が増すのである。

本発明の好ましい態様においては、光触媒性酸化物粒子の平均粒径は
5 5～50 nmであり、前記疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径は80～300 nmであるようにする。

前記光触媒性酸化物粒子の平均粒径が5 nm以上であれば、太陽光の照射による光触媒反応が充分に発揮されるようになり、長期に亘り親水性が維持されやすくなる。また、水との接触角が10°以下の高度の親
10 水状態が維持されやすくなる。

一方、前記光触媒性酸化物粒子の平均粒径が50 nm未満であり、かつ疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径が80 nm以上であると、光触媒性酸化物粒子と疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子との粒子径の大きさの差が充分に大きくなるために、粒径の小さな
15 光触媒性酸化物粒子の上方への移動及び粒径の大きな疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の下方への移動が生じ易くなり、それによって、被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、且つその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるようになると同時に、疎
20 水性物質を表面に有する基材との密着性が増す。

また、疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径が300 nm以上であると、エマルジョンとしての安定性が低下し、高粘度になるため塗料組成物として使用することが不可能となる。

本発明の好ましい態様においては、前記光触媒性酸化物粒子の平均粒
25 径は5～50 nmであり、前記シリカ粒子の平均粒径は5～100 nm、より好ましくは5～50 nmであり、前記疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径は80～300 nm、より好ましくは100～300 nmであるようにする。

シリカ粒子の平均粒径が5 nmより小さい場合は、シリカ同士の結合強度が大きくなるため、凝集しやすくなる。

- 光触媒性酸化粒子の平均粒径は50 nm未満、前記シリカ粒子の平均粒径は100 nm未満、より好ましくは50 nm未満であり、かつ疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径が80 nm以上、より好ましくは100 nm以上であると、光触媒性酸化粒子及びシリカ粒子と疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子との粒子径の大きさの差のために、粒径の小さな光触媒性酸化粒子及びシリカ粒子の上方への移動及び粒径の大きな疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の下方への移動が生じ易くなり、それによって、被膜表面は塗装直後から水との接触角が非常に小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるようになると同時に、疎水性物質を表面に有する基材との密着性が増す。
- 本発明の好ましい態様においては、固形分中の配合割合が、前記光触媒性酸化粒子が1～20重量%、より好ましくは1～5重量%、前記疎水性樹脂エマルジョンが5～99重量%、より好ましくは10～99重量%であり、前記水の配合割合が固形分100重量部に対して10～500重量部、より好ましくは10～109重量部であるようにする。
- 前記水の配合割合が10～500重量部、より好ましくは10～109重量部であることで、膜厚1 μ m～1 mmの塗料として適当な膜厚で塗膜が形成可能となる。

- また、光触媒性酸化粒子の配合割合が1重量%以上であることで、被膜表面は塗装直後から水との接触角が小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるようになる。

また、光触媒性酸化粒子の配合割合が固形分中20重量%未満、より好ましくは5重量%未満であることで、光触媒性酸化物の酸化還元力

に基づく分解力による、疎水性樹脂エマルジョンの硬化により得られるバインダーへの影響がなく、屋外の使用において長期に亘り、セルフクリーニング機能が維持される。

また、疎水性樹脂エマルジョンの配合割合が5重量%以上、より好ましくは10重量%以上であることで、疎水性物質を表面に有する基材との密着性が増す。

本発明の好ましい態様においては、固形分中の配合割合が、前記光触媒性酸化物粒子が1～20重量%、より好ましくは全固形分に対して1～5重量%、前記シリカ粒子の配合割合が1～90重量%、前記疎水性樹脂エマルジョンの配合割合が5～98重量%、より好ましくは10～98重量%、前記水の配合割合が固形分100重量部に対して10～500重量部、より好ましくは10～108重量部であるようにする。

シリカ粒子の配合割合が1重量%以上であることで、被膜表面は塗装直後から水との接触角がより小さく、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持されるようになる。

本発明の好ましい態様においては、(a)光触媒性酸化物粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水と、を少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、前記光触媒性酸化物粒子は、全固形分に対して1～5重量%であるようにする。

光触媒性酸化物粒子の配合割合が全固形分に対して5重量%未満であることで、光触媒性酸化物の酸化還元力に基づく分解力による、疎水性樹脂エマルジョンの硬化により得られるバインダーと光触媒性酸化物粒子のお互いの結合力及び基材との結合力への影響がなく、屋外の使用において長期に亘り、被膜の強度及び基材との密着性が維持される。

本発明の好ましい態様においては、(a)光触媒性酸化物粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水と、(d)シリカ粒子と、を少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、前記光触媒性酸化物粒子

は、全固形分に対して 1 ～ 5 重量%であるようにする。

光触媒性酸化物粒子の配合割合が全固形分に対して 5 重量部未満であることで、光触媒性酸化物の酸化還元力に基づく分解力による、疎水性樹脂エマルジョンの硬化により得られるバインダーと光触媒性酸化物粒子及びシリカ粒子のお互いの結合力及び基材との結合力への影響がなく、屋外の使用において長期に亘り、被膜の強度及び基材との密着性が維持される。

本発明の好ましい態様においては、前記疎水性樹脂エマルジョンは、フッ素樹脂エマルジョン、シリコーンエマルジョンのうちの 1 種以上であるようにする。

フッ素樹脂エマルジョン及び／又はシリコーンエマルジョンであることで、耐候性が良好になる。

また、上記課題を解決すべく、本発明に係る自己浄化性水性塗料組成物は、光照射により水との接触角が例えば 20° 以下まで低下するものであり、具体的には以下の (a)、(b)、(c) 成分を含み塗料全固形分中における (b) の配合量が 5 重量%未満である。

(a) シリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及び／またはコロイダルシリカ

(b) 光触媒粒子又は光触媒ゾル

(c) 水

本発明の自己浄化性水性塗料組成物は、無機着色顔料を含有することが望ましい。

本発明の自己浄化性水性塗料組成物は、無機体質顔料を含有することが望ましい。

前記、無機体質顔料はウィスカー、マイカ、タルクであることが望ましい。

前記自己浄化性水性塗料組成物の固形分濃度は 10% 以上であること

が望ましい。

前記自己浄化性水性塗料組成物により形成される塗膜の膜厚は $5\ \mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

前記自己浄化性水性塗料組成物は有機系の被塗物に直接塗布し、常
5 温にて硬化することが可能である。

更に、上記問題を解決すべく、本発明に係る自己浄化性水性塗料組成物は、光照射により水との接触角が例えば 20° 以下まで低下するものであり、具体的には以下の (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の成分を含む。

10 (a) シリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン

(b) ウィスカー、マイカ、タルクから選ばれる少なくとも一つ

(c) 光触媒粒子

15 (d) 無機着色顔料

(e) 水

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例の一酸化窒素分解性能を示す図であり、
20 第2図は、本発明の他の実施例の一酸化窒素分解性能を示す図であり、
第3図は、本発明の他の実施例の一酸化窒素分解性能を示す図であり、
第4図は、比較例の一酸化窒素分解性能を示す図であり、第5図は、比較例の一酸化窒素分解性能を示す図であり、第6図は、一酸化窒素分解性能の評価装置の模式図である。

25

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の好ましい形態を説明する。

まず、以下に本発明で用いる語について説明する。

本発明において、「光触媒性酸化物粒子」には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム、チタン酸ストロンチウム等の粒子が利用できる。

なお、酸化チタンを光触媒として用いる場合は、結晶型がアナターゼ型、またはブルッカイト型のものを用いることが、光触媒活性がもっとも強く、しかも長期間発現するので好ましい。

10 「疎水性樹脂エマルジョン」としては、例えば、フッ素樹脂、シリコーン、アクリルシリコーン、酢酸ビニル、酢酸ビニルアクリル、アクリルウレタン、アクリル、エポキシ、塩化ビニル酢酸ビニル、塩化ビニリデン、SBRラテックス等のエマルジョンが利用できる。

フッ素樹脂エマルジョンとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオ
15 ロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリ
20 マー、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエスチル-フルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、クロロトリフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テ
25 ラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーのエマルジョンが好適に利用できる。

また、シリコーンのエマルジョンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロシラン、メチルトリブ

- ロムシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリtertブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリtertブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリイメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリクロシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリtertブトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリクロシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリtertブトキシシラン、n-オクタトリメトキシシラン、n-オクタリエトキシシラン、n-オクタトリクロシラン、n-オクタトリブロムシラン、n-オクタトリイソプロポキシシラン、n-オクタトリtertブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリtertブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリtertブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリジブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリ

イソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、
γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシ
プロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメト
5 キシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリ
シドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエト
キシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルメチルジメ
トキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロ
10 キシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエト
キシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メ
タアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシ
シクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシ
シクロヘキシル)エチルトリエトキシシランの加水分解、脱水縮重合物
15 などのエマルジョンが好適に利用できる。

「シリカ粒子」の好ましい具体例としては、無定型シリカ粒子が好ま
しい。無定型シリカでは、コロイダルシリカの形態が挙げられる。コロ
25 イダルシリカには、水に分散させたもの、あるいは、アルコールなどの
非水系の有機溶媒に分散したものがあり、両方とも使用可能ではあるが、
本発明では構成要素のエマルジョンの安定性を若干低下させるので、水
に分散させたものを使用することが好ましい。また、有機溶剤に分散し

たコロイダルシリカは、前記水分分散コロイダルシリカ中の水溶媒を有機溶媒に置換することで容易に調整することが可能である。

光触媒性酸化物粒子及びシリカ粒子並びに疎水性樹脂エマルジョン中に分散した粒子の平均粒径は、レーザーを光源とした動的光散乱測定により測定した。測定装置は大塚電子株式会社製 D L S - 6 0 0 を使用した。

本発明のコーティング剤は、例えば、水分散性の光触媒性酸化物粒子のゾルに、必要に応じてコロイダルシリカを添加した後に、疎水性樹脂エマルジョンをさらに添加し、必要に応じて水で希釈することにより得ることが可能である。

また、本発明のコーティング剤は、疎水性物質を表面に有する基材表面に被覆し、硬化せしめることで、降雨によるセルフクリーニング機能を使用直後から享受することが可能であり、かつその状態が太陽光の照射により長期に亘って維持される光触媒性複合材に改質できる。ここで、硬化は常温で行うのが、現場施工等には有利である。

「疎水性物質を表面に有する基材」は、例えば、プラスチック、有機物の繊維、有機物の布帛、塗装鋼板等の塗装体等が好適に利用できる。

本発明のコーティング剤には、さらに、A g、C u、Z nのような金属を添加することが好ましい。このような金属が添加された表面層は、表面に付着した細菌や黴や藻を暗所でも死滅させることができ、よって防汚性をより向上させることができる。

本発明のコーティング剤には、さらに、P t、P d、R u、R h、I r、O sのような白金族金属を添加することができる。このような金属が添加された表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

本発明のコーティング剤には、さらに、疎水性樹脂エマルジョンの基材への造膜性を向上させるために造膜助剤を使用することが可能である。造膜助剤は、大部分の水分が気化した後も塗膜中に残存し、エマルシヨ

ン粒子同士の融合を促進させる機能をもつものである。具体的には、沸点が100℃以上の有機化合物が挙げられる。以下に具体例を示す。

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレン系グリコールエーテル類。

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル等のプロピレン系グリコールエーテル類。

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、n-ペンシルプロピオネート (n-PENTYL PROPIONATE)、フタル酸ジブチル等のエステル類などが挙げられる。

そのうち、エステル類の一種である2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートは、フッ素樹脂エマルジョンへの浸透能力が高いこと、最低造膜温度(MFT)の低下効果が高いことから、その使用は好ましい。逆にエチレン系グリコールエーテル類は人体への毒性が強いので、その使用は好ましくない。

本発明のコーティング剤には、さらに、着色料を添加することができる。着色料としては無機顔料、有機顔料、染料などから少なくとも1つを選ぶ。

無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、コ
バルトブルー、鉄黒などの金属酸化物系、アルミナホワイト、黄色酸化
鉄などの金属水酸化物系、紺青などのフェロシアン化合物系、黄鉛、ジ
ンクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸鉛系、硫化亜鉛、朱、
5 カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物、セレン化合物、
バライト、沈降性硫酸バリウムなどの硫酸塩系、重質炭酸カルシウム、
沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩系、含水珪酸塩、クレイ、群青など
の珪酸塩系、カーボンブラックなどの炭素系、アルミニウム粉、ブロン
ズ粉、亜鉛粉などの金属粉系、雲母・酸化チタン系などのパール顔料系
10 などが挙げられる。

有機顔料としては、ナフトールグリーンBなどのニトロソ系顔料、ナ
フトールSなどのニトロ顔料系、リソールレッド、レーキレッドC、フ
ァストエロー、ナフロールレッドなどのアゾ顔料系、アルカリブルーレ
ッド、ローダミンキレート、キナクリドンレッド、ジオキサジンパイオ
15 レッド、イソインドリノンエローなどの縮合多環顔料系などが挙げられ
る。

染料としては、分散染料、塩基性染料、直接染料、酸性染料が挙げら
れる。

【実施例】

20 (塗料組成物の調製)

尚、本発明における実施例、比較例の作成に用いた材料の固形分濃度、
平均粒子径は表1の通りである。

【表 1】

	商品名	メーカー	固形分 (%)	平均粒子径 (nm)
光触媒酸化物	バルチタン 5610	日本パーカライジング (株)	4	50
	T K S - 203	テイカ (株)	20	30
	S T S - 21	石原産業 (株)	38.3	30
シリカ原料	シリカドール 30B	日本化学工業 (株)	30	10
	スノーテックス 50	日産化学工業 (株)	50	20
	スノーテックス ZL	日産化学工業 (株)	40	100
エマルジョン	ルミフロン FE3000	旭硝子 (株)	50	150
	ルミフロン FE4300	旭硝子 (株)	50	150
	ルミフロン LE100	旭硝子 (株)	50	—
	ボンコート SA-5080	大日本インキ化学工業 (株)	50	160
顔料	MF5160	大日精化工業 (株)	60	—
	ティスモーン	大塚化学 (株)	100	—
	HT-300	大塚化学 (株)	100	—
	マイクロエース P3	日本タルク (株)	100	—
造膜助剤	テキサノール	イーストマン・コダック (株)	100	—
	CS-12	テッソ (株)	100	—

実施例 1

- 5 光触媒酸化物ゾル (日本パーカライジング株式会社製、商品名バルチタン 5610) 10.2 重量部、コロイダルシリカ (日本化学株式会社製、商品名シリカドール 30B) 79.6 重量部、フッ素樹脂エマルジョン (旭硝子株式会社製、商品名ルミフロン FE3000) 10.2 重量部 (以上固形分で表示)、造膜助剤 (イーストマン・コダック社製、商品名テキサノール) 2.1 重量部を混合し、水性塗料組成物を調整した。
- 10 このときの水分量は固形分の合計 100 重量部に対して 433 重量部であった。

実施例 2

- 光触媒酸化物ゾル (テイカ株式会社製、商品名 T K S - 203) 20.1 重量部、コロイダルシリカ (日産化学株式会社製、商品名スノーテックス 50) 10.2 重量部、フッ素樹脂エマルジョン (旭硝子株式会社製、商品名ルミフロン FE4300) 69.7 重量部 (以上固形分で表示)、造膜助剤 (イーストマン・コダック社製、商品名テキサノール) 15.7 重量部である水性塗料組成物を調整した。このときの水分量は固

形分の合計 100 重量部に対して 159 重量部であった。

実施例 3

- 光触媒酸化物質ゾル（日本パーカライジング株式会社製、商品名バルチタン 5610）3.2 重量部、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名スノーテックス 50）25.9 重量部、フッ素樹脂エマルジョン（旭硝子株式会社製、商品名ルミフロン FE4300）3.2 重量部、着色顔料（大日精化工業株式会社製、商品名 MF カラー MF5160）38.9 重量部、体質顔料（大塚化学株式会社製、商品名ティスモーン）28.8 重量部（以上固形分で表示）、造膜助剤（チッソ株式会社製、商品名 CS-12）0.7 重量部である水性塗料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計 100 重量部に対して 132 重量部であった。

実施例 4

- 光触媒酸化物質ゾル（石原産業株式会社製、商品名 STS-21）1.0 重量部、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名スノーテックス ZL）38.8 重量部、フッ素樹脂エマルジョン（旭硝子株式会社製、商品名ルミフロン FE4300）23.1 重量部、着色顔料（大日精化工業株式会社製、商品名 MF カラー MF5160）20.4 重量部、体質顔料 A（大塚化学株式会社製、商品名 HT-300）4.7 重量部、体質顔料 B（日本タルク（株）製、マイクロエース P3）12.0 重量部（以上固形分で表示）、造膜助剤（チッソ株式会社製、商品名 CS-12）7.8 重量部である水性塗料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計 100 重量部に対して 152 重量部であった。

実施例 5

- 光触媒酸化物質ゾル（石原産業株式会社製、商品名 STS-21）1.4 重量部、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名スノーテックス ZL）50.8 重量部、フッ素樹脂エマルジョン（旭硝子株式会社製、商品名ルミフロン FE4300）15.0 重量部、着色顔料（大日精

化工業株式会社製、商品名MFカラーMF5160)26.7重量部、体
質顔料(大塚化学株式会社製、商品名HT-300)6.1重量部(以
上固形分で表示)、造膜助剤(チッソ株式会社製、商品名CS-12)3.
3重量部の塗料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計1
5 00重量部に対して175重量部であった。

実施例6

光触媒酸化物質ゾル(石原産業株式会社製、商品名STS-21)18.
3重量部、コロイダルシリカ(日産化学株式会社製、商品名スノーテッ
クス50)44.3重量部、シリコンエマルジョン(大日本インキ化
10 学工業(株)製、商品名ボンコートSA-5080)9.9重量部、着
色顔料(大日精化工業株式会社製、商品名MFカラーMF5160)15.
2重量部、体質顔料(大塚化学株式会社製、商品名HT-300)12.
3重量部(以上固形分で表示)、造膜助剤(チッソ株式会社製、商品名C
S-12)2.4重量部の塗料組成物を調整した。このときの水分量は
15 固形分の合計100重量部に対して294重量部であった。

比較例1

フッ素樹脂エマルジョン(旭硝子株式会社製、商品名ルミフロンFE
4300)67.8重量部、着色顔料(大日精化工業株式会社製、商品名
MFカラーMF5160)26.7重量部、体質顔料(大塚化学株式会社
20 製、商品名ティスモーン)5.5重量部(以上固形分で表示)、造膜助剤
(チッソ株式会社製、商品名CS-12)14.7重量部である水性塗
料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計100重量部
に対して85重量部であった。

比較例2

25 光触媒酸化物質ゾル(日本パーカライジング株式会社製、商品名バルチ
タン5610)10重量部、コロイダルシリカ(日産化学株式会社製、
商品名スノーテックス50)23.9重量部、着色顔料(大日精化工業株
式会社製、商品名MFカラーMF5160)11.4重量部、体質顔料(大

塚化学株式会社製、商品名ティスモーN) 54.7重量部(以上固形分で表示)である水性塗料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計100重量部に対して269重量部であった。

比較例3

- 5 光触媒酸化物(日本パーカライジング株式会社製、商品名バルチタン5610)9.8重量部、コロイダルシリカ(日産化学株式会社製、商品名スノーテックス50)79.3重量部、フッ素樹脂(旭硝子株式会社製、商品名ルミフロンLF100)10.9重量部(以上固形分で表示)である塗料組成物を調整した。このときの水分量は固形分の合計100重量部に対して325重量部であった。塗布直前に硬化剤(日本ポリウレタン株式会社製、商品名コロネートHX)を塗料組成物100重量部に対して、0.4重量部添加した。
- 10

(基材への塗布方法)

- 15 150mm×65mmに裁断した石綿セメント珪酸カルシウム板(JS A5418に準拠したもの)にエポキシ樹脂系プライマー(エスケイ化研、商品名SKサーフエポ)をスプレー塗装し、室温で24時間乾燥させた。続いて、アクリルウレタン塗料(イサム塗料 商品名ハイアート1000)を、上記したプライマー塗装を行った石綿セメント珪酸カルシウム板上にスプレー塗装し、室温で24時間乾燥させた。さらに続いて、前記で調整した実施例1、2、3及び比較例1、2、3の塗料組成物をプライマー塗装、アクリルウレタン塗装を行った石綿セメント珪酸カルシウム板上に刷毛塗りし、コーティング物を得た。
- 20

- また、プライマー塗装を行った石綿セメント珪酸カルシウム板上にスズカファイン(株)製下地調整塗材(商品名「リメイクブラ」)を刷毛塗りし、室温で24時間乾燥させたものに、実施例4、5、6の塗料組成物の塗装を行い、コーティング物を得た。
- 25

コーティングは試験片を垂直に立てた状態で行った。刷毛塗りした上記塗料組成物の重量は15g/m²であった。最後に、上記コーティン

グ物を室温で24時間乾燥させて試験片1～9を得た。

試験片1：実施例1の塗料を塗布

試験片2：実施例2の塗料を塗布

試験片3：実施例3の塗料を塗布

5 試験片4：実施例4の塗料を塗布

試験片5：実施例5の塗料を塗布

試験片6：実施例6の塗料を塗布

試験片7：比較例1の塗料を塗布

試験片8：比較例2の塗料を塗布

10 試験片9：比較例3の塗料を塗布

エリクセン評価、一酸化窒素分解性能評価用試験片の作成

150mm×65mmに裁断した亜鉛メッキ鋼板（JIS A5400に準拠したもの）にエポキシ樹脂系プライマー（エスケー化研、商品名SKサーフエポ）をスプレー塗装し、室温で24時間乾燥させた。

15 続いて、前記で調製した実施例1、2、3、4、5、6及び比較例1、2、3の塗料組成物を、プライマー塗装を行った亜鉛メッキ鋼板上に刷毛塗りし、コーティング物を得た。

コーティングは試験片を垂直に立てた状態で行った。刷毛塗りした上記塗料組成物の重量は 15 g/m^2 であった。最後に、上記コーティン

20 グ物を室温で24時間乾燥させて試験片10～18を得た。

試験片10：実施例1の塗料を塗布

試験片11：実施例2の塗料を塗布

試験片12：実施例3の塗料を塗布

試験片13：実施例4の塗料を塗布

25 試験片14：実施例5の塗料を塗布

試験片15：実施例6の塗料を塗布

試験片16：比較例1の塗料を塗布

試験片17：比較例2の塗料を塗布

試験片 18 : 比較例 3 の塗料を塗布

次に、上記各試験片について、膜厚、クラックの有無、密着性、エリクセン評価、光沢、耐アルカリ性、耐沸騰水性、熱冷サイクル試験、親水性（初期接触角と紫外線照射時の接触角を測定）を評価し、その結果を（表 2）に示す。また、自己洗浄性評価についてはその結果を（表 3）に示す。一酸化窒素分解性能についてはその結果を（図 1 ～ 5）に示す。

【表 2】

	膜厚 (μm)	クラックの有無	密着性	エリクセン	光沢	耐アルカリ性	耐沸騰水性	熱冷サイクル	初期親水性($^{\circ}$)	紫外線照射後親水性($^{\circ}$)
実施例 1	3 4	発生なし	良好	10mm 以上	3 5	良好	良好	良好		2 . 5
実施例 2	2 9	発生なし	良好	10mm 以上	6 4	良好	良好	良好		6 . 5
実施例 3	4 8	発生なし	良好	10mm 以上	2 7	良好	良好	良好		1 . 9
実施例 4	3 5	発生なし	良好	8mm	1 5	良好	良好	良好	4 0	1 5
実施例 5	2 0	発生なし	良好	8mm	1 5	良好	良好	良好	3 8	9 . 2
実施例 6	3 0	発生なし	良好	8mm	1 2	良好	良好	良好	4 9	7 . 1
比較例 1	2 3	発生なし	良好	10mm	2 1	良好	良好	良好		8 2
比較例 2	5	塗膜全体にクラック発生	剥れ発生	1mm	1 1	剥れ発生	剥れ発生	剥れ発生		1 1
比較例 3	3 . 5	発生なし	良好	8mm	4 9	良好	良好	良好		7 9

【表 3】

サンプル	暴露前		一ヶ月経過		二ヶ月経過	
	外観	接触角	外観	接触角	外観	接触角
実施例 1	良好	21°	良好	2.5°	良好	3.3°
実施例 2	良好	25°	良好	6.5°	良好	5.1°
実施例 3	良好	13°	良好	1.9°	良好	1.5°
実施例 4	良好	43°	良好	30°	良好	18°
実施例 5	良好	38°	良好	29°	良好	12°
実施例 6	良好	45°	良好	10°	良好	6.1°
比較例 1	良好	85°	良好	82°	汚れによる 白化発生	77°
比較例 2	良好	19°	良好	11°	膜剥れ発生	9.0°
比較例 3	良好	78°	良好	79°	汚れによる 白化発生	71°

評価方法は以下の通りである。

- 5 膜厚：走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-4100）により試験片を断面方向から観察し、膜厚を測定した。

クラックの有無：光学顕微鏡（キーエンス製 VF-7500）を用いて試験片表面を観察してクラックの有無を確認した。

- 10 密着性：JIS K5400 碁盤目試験法により行った。即ち、作製した試験片の塗膜の上からカッターで 2mm 幅の碁盤目の切込みを入れる。大きさは 1cm 角にし、碁盤目の数を 25 個とする。その後その碁盤目を完全に覆うようにセロハンテープを貼り付ける。その後、すばやく引き剥がして付着して残っている碁盤目の数を数える。

- 15 エリクセン評価：JIS B7729 に準拠したエリクセン試験機を用いて、金属板に塗布した試験片により裏面より鋼球を押し出し、試験片を変形させる。塗膜にクラック、割れ、剥がれ、を生じるまでの押し出し距離を調べる。

光沢：作製した試験片の光沢度を日本電色工業製 VGS-1D を用いて測定した。

- 20 耐アルカリ性：水酸化カルシウム飽和水溶液に室温で 7 日間浸漬し、

取り出した後蒸留水にて洗浄し、十分乾燥させた後、目視外観にて評価を行なう。

耐沸騰水性：95℃以上の沸騰水中に2時間浸漬し、取り出した後蒸留水にて洗浄し、十分乾燥させた後、目視外観にて評価を行なう。

- 5 熱冷サイクル試験：50℃の恒温槽に3時間、次いで、-20℃の恒温槽に3時間、次いで25℃の恒温水槽に18時間を1サイクルとして10サイクル繰り返す。取り出した後蒸留水にて洗浄し、十分乾燥させた後、目視外観にて評価を行なう。

親水性（初期接触角）：試験片表面の水との接触角を、協和界面科学製

- 10 CX-150を用いて測定した。

親水性（紫外線照射時）：作製した試験片にBLBランプから発生した0.5mW/cm²の紫外線を7日間または殺菌灯ランプから発生した3.0mW/cm²の紫外線を3日間照射し、その後水との接触角を、協和界面科学製CX-150を用いて測定した。

- 15 自己洗浄性（屋外暴露）：作製した試験片を南側に向け、鉛直に対して45°傾斜させたものを屋外に設置する。暴露する前、暴露1ヶ月後、暴露2ヶ月後の目視による外観評価及び接触角を測定した。

一酸化窒素分解性能評価：評価装置の模式図を図6に示す。入口側の一酸化窒素の濃度を空気と調整して0.25ppmとする。流量を毎分
20 1リットルに調整する。試験片を設置してから、30分間流量が安定するまで気体を流す。その後紫外線をBLB灯にて0.5mW/cm²の強度にて照射する。一酸化窒素と二酸化窒素の濃度を記録する。

次に、本発明のもう一つの好ましい形態を説明する。

- 25 この発明の好ましい形態の自己浄化性水性塗料組成物は、光照射により水との接触角が例えば20°以下まで低下するものであり、具体的には以下の（a）、（b）、（c）成分を含み、塗料全固形分中における（b）成分の配合量が5重量%未満である。

（a）シリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシ

リコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及び／又はコロイダルシリカ、

(b) 光触媒粒子又は光触媒ゾル、

(c) 水

- 5 本発明において (a) 成分であるシリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及びまたはコロイダルシリカは、塗料のバインダー成分であり、光触媒粒子や顔料を固定化するものである。固形分中における当該樹脂の総量は10～90重量%であることが望ましい。
- 10 10%未満であると被塗物との密着、塗膜硬度、耐水性能、耐アルカリ性能等の塗膜物性が低下する。90%以上になると酸化チタンや着色顔料成分が不足し、所望の機能が発現できない。

- 具体的なシリコーンのエマルジョンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルト
- 15 リブロムシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリートブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリートブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリク
- 20 ロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリートブトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリートブトキシシラン、n-デ
- 25 シルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリートブトキシシラン、n-オクタトリメトキシシラン、n-オクタトリエトキシシラン、n-オクタトリク

5 ロルシラン、*n*-オクタトリブロムシラン、*n*-オクタトリイソプロボ
キシシラン、*n*-オクタトリ ϵ -ブトキシシラン、フェニルトリメトキ
キシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、
フェニルトリブロムシラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェ
10 ニルトリ ϵ -ブトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブ
ロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、
ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ ϵ -ブトキシシラン、ト
リフルオロプロビルトリクロルシラン、トリフルオロプロビルトリジブ
15 ロムシラン、トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、トリフルオロ
プロビルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、トリフルオロ
プロビルトリイソプロボキシシラン、トリフルオロプロビルトリ ϵ -ブ
トキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グ
リシドキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルト
20 リイソプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリ ϵ -ブトキシ
シラン、 γ -メタアクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メタ
アクリロキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロ
ビルトリイソプロボキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロビルトリ ϵ -
25 ブトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミ
ノプロビルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリイソプロボキ
シシラン、 γ -アミノメタアクリロキシプロビルトリ ϵ -ブトキシシラ
ン、 γ -メチルカプトプロビルトリメトキシシラン、 γ -メチルカプト
プロビルトリエトキシシラン、 γ -メチルカプトプロビルトリイソプロ
ボキシシラン、 γ -メチルカプトプロビルトリ ϵ -ブトキシシラン、 β -
30 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β -
- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランの加
水分解、脱水縮重合物などのエマルジョンが好適に利用できる。

フッ素樹脂エマルジョンとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオ

ロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテルーフルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステルーフルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレンービニルエーテルコポリマー、クロロトリフルオロエチレンービニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テトラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーのエマルジョンが好適に利用できる。エマルジョン中の粒子の平均粒径としては 50 ~ 300 nm が望ましい。

エマルジョンの造膜性を補助するため造膜助剤として溶剤を添加することが好ましい。造膜助剤の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デキサンオール等のアルコール類、セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルプロピレングリコールモノモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のエーテル類、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートジプロピレングリコールイソブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類などが好適に利用できる。エマルジョン樹脂に対する造膜助剤の添加割合としては 50 重量%未満が望ましい。50 % 以上添加した

場合、樹脂の糸引き現象等が発生する恐れがある。

コロイダルシリカとしては粒径としては特に限定されないが5～150 nmが好適である。形状として粒子状が好適であるが鎖状、棒状、羽毛状、ウィスカー状なども使用できる。コロイダルシリカの分散溶媒としては水が好適であるが、有機溶媒も使用可能である。

(a) 成分として添加した樹脂以外として第2の樹脂として有機樹脂を含むことも可能である。添加可能な樹脂としてはアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ゴム樹脂、ウレタン樹脂およびメラミン樹脂からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の有機樹脂である。第2の樹脂の添加量としては(a)成分として添加した樹脂の総量に対し100重量%未満であることが望ましい。第2の樹脂は光触媒に酸化分解され易い有機化合物よりなるためその添加量が(a)成分として添加した樹脂総量に対し100重量%を越えると塗膜の耐候性が低下する。

(b) 成分である光触媒粒子としては、光触媒活性を有するものであれば特に制限はないが、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等が挙げられる。さらに光触媒内部及び／または表面に、第二成分としてV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuを担持したものは光触媒活性が向上しており、望ましい。

これらの中でも酸化チタンが、その光触媒活性、化学的安定性、安全性、入手の容易さ及びコストの面で好ましい。なお、酸化チタンは結晶型がアナターゼ型であるものを用いる方が、光触媒活性が強いため好ましい。

25 光触媒粒子は粉末の形でソルの形で用いることができる。固形分中の光触媒粒子の割合は塗膜中の有機樹脂成分の分解等を避けるため、5重量%未満にすることが好ましい。

二酸化チタンの一次粒子径は1~100nmのものが好ましい。一次

粒子径が1 nmより小さいものは微粒子の分散液の安定性が無く二次凝集してしまい塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。また、一次粒子径が100 nmより大きいものも塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。

- 5 本発明において、配合される無機体質顔料としては酸化チタンウィスカー、炭酸カルシウムウィスカー、チタン酸カリウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、マイカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カリウム、珪砂、珪藻土、カオリン、クレイ、陶土、炭酸バリウム等が好適である。これらは無機成分であるため塗膜に高い耐候性能を付与できる。
- 10 特に前記ウィスカー、マイカ、タルクは乾燥収縮や熱衝撃の際のクラック防止に効果がある。クラック防止効果を得るには、添加量は固形分の5重量%より多いことが好ましく、10重量%以上がより好ましい。また、50重量%より多くなると硬度や耐アルカリ性が低下してしまうので50重量%以下が好ましい。
- 15 ウィスカーにおいてはアスペクト比（長さ：径の比）がクラック防止に影響を及ぼすことが知られており、後述の実施例でもマイカ（板状）ではウィスカーと同じ添加量でも僅かにクラックが発生していた。したがって、マイカとウィスカーとを比較した場合には、ウィスカーの方がより好ましいと言える。
- 20 また、塗料に添加する着色顔料には、大きく分けて無機顔料、有機顔料がある。有機顔料は光触媒作用により分解されて色あせが起きるので光触媒含有塗料に添加するには無機着色顔料が好ましい。
- 25 なお、無機着色顔料としては、酸化チタン白、チタンイエロー、スピネルグリーン、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒などの金属酸化物系、アルミナホワイト、黄色酸化鉄などの金属水酸化物系、紺青などのフェロシアン化合物系、黄鉛、ジンクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸鉛系、硫化亜鉛、朱、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物、セレン化合物系、バライト、沈降性硫

酸バリウムなどの硫酸塩系、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩系、含水珪酸塩、クレー、群青などの珪酸塩系、カーボンブラックなどの炭素系、アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛粉末などの金属粉系、雲母・酸化チタン系などのパール顔料系などが挙げられる。

5 なお、本発明による組成物に含まれる溶媒としては、(d)水を用いる。

本発明の塗料組成物において、固形分の和は塗料組成物全体に対して10重量%以上であるのがよい。そうであることによって、塗膜の着色の仕方が一様化しやすくなる。また、塗布時の塗料垂れも生じ難くなる。

本発明の塗料組成物において、前記(a)成分、(b)成分及び(c)
10 成分における固形分の和は、塗料組成物全体に対して30重量%を越え
るとさらに好ましい。

そうであることによって、ローラー塗装1、2回の塗布のみで特に重ね塗りをせずとも充分膜厚がつき、紫外線の遮蔽効果が生まれ、耐候性が発揮される。

15 本発明の塗料組成物において、前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分における固形分の和は、塗料組成物全体に対して60重量%以下であるのがよい。

そうであることによって、塗料の保存安定性が充分となる。

本発明の塗料組成物において得られる塗膜厚は5 μ m以上が望ましく
20 20 μ m以上がさらに望ましい。膜厚5 μ mでは紫外線の遮蔽率は95%以上になる。20 μ m以上では紫外線の遮蔽率は99.9%以上になる。下地の紫外線による劣化が防止でき、被塗物を光触媒層が侵すことや紫外線での劣化を防止することが可能となる。

また、本発明の塗料組成物に、必要に応じて沈降防止剤、界面活性剤
25 消泡剤、pH調整剤、増粘剤、硬化剤などを添加してもよい。

本発明の塗料組成物は有機系の被塗物に直接塗布し、常温で乾燥することが可能であり、得られた被覆体は高い耐久性と耐候性を有する。ここで、常温とは通常の気温のことを示し、一般的には0～40℃である。

塗装方法に関しては限定されないが、ローラー塗装、刷毛塗装、スプレー塗装、フローコート、デ IPP 塗装、スピコート等が好適である。

本発明の塗料組成物を被覆使用できる基材としては、降雨による自己浄化が期待でき、かつ不透明であっても問題がない屋外用途においては、

- 5 例えば、金属、セラミックス、プラスチック、木材、石、セメント、コンクリート、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。より具体的には、外壁や屋根のような建物外装、窓枠、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、看板、交通標識、防音壁、碍子、雨戸、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工
- 10 噴水用石材・タイル、橋、外壁材、壁間や硝子間のシーラー、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

- 15 本発明に基づく自己浄化性水性塗料組成物の実施例を示す。

まず、塗料組成物の構成材料を示す。

《塗料構成材料》

- ・ チタン酸カリウムウイスキー：大塚化学（株）製 ティスモ D
- ・ タルク：日本タルク（株）製 P 3
- 20 ・ 水系無機着色顔料ペースト：酸化チタン白 大日精化工業（株）製 MF 5 7 6 0 固形分濃度 6 5 %
- ・ 光触媒粒子：酸化チタン粉末 石原産業（株）製 STS-21 平均一次粒子径 1 0 n m 固形分濃度 3 8 . 4 %
- ・ シリコーン樹脂：シリコーンエマルジョン 商品名「BS 4 5」（製造所：ワッカーケミカルズイーストアジア（株）、樹脂含有率 5 0 %）
- 25 ・ フッ素樹脂：フッ素樹脂エマルジョン 商品名「ルミフロン F E 4 3 0 0 （製造所：旭硝子（株）、樹脂含有率 4 8 %）」
- ・ アクリルウレタン樹脂：アクリルウレタンエマルジョン 商品名

「ボンコート C C 5 0 5 0」（製造所：大日本インキ（株）、樹脂含有量 4 5 %）

・ コロイダルシリカ：日産化学（株）製 商品名「S T - 5 0」 平均 1 次粒子径 2 0 ~ 3 0 n m 固形分濃度 4 9 %

5 ・ 溶媒：水

・ 造膜助剤：テキサノール 商品名「C S - 1 2」（製造所：チッソ（株））

以上を実施例に示す割合で混合し、よく攪拌した後、使用した。

実施例 7

10 無機顔料ペースト 2 3 . 0 重量部、チタン酸カリウムウイスカー粉末 1 3 . 1 重量部、酸化チタンゾル 4 . 6 重量部に水 3 9 . 4 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを使用して混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 8 0 . 1 重量部に対しシリコンエマルジョン液を 1 9 . 9 重量部と造膜助剤を添加し、攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 1 を得た。

実施例 8

無機顔料ペースト 2 3 . 4 重量部、チタン酸カリウムウイスカー粉末 1 5 . 0 重量部、酸化チタンゾル 0 . 5 重量部に水 4 5 . 2 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを使用して混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 8 4 . 1 重量部に対しフッ素エマルジョン液を 1 5 . 9 重量部と造膜助剤 2 . 7 重量部を添加し、攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 2 を得た。

実施例 9

25 無機顔料ペースト 2 4 . 7 重量部、タルク 8 . 2 重量部、チタン酸カリウムウイスカー粉末 7 . 8 重量部、酸化チタンゾル 5 . 7 重量部に水 9 7 . 2 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを使用して混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 1 4 3 . 6 重量部に対し、シリコンエマルジョン液 1 4 . 7 重量部、フッ素エマルジョン液 1 5 .

3 重量部、造膜助剤 3. 3 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 40 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 3 を得た。

実施例 10

- 5 無機顔料ペースト 19. 6 重量部、チタン酸カリウムウィスカー粉末 8. 4 重量部、酸化チタンゾル 4. 4 重量部に水 25. 3 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 57. 7 重量部に対し、コロイダルシリカ 15. 8 重量部、シリコンエマルジョン液 13. 5 重量部、フッ素エマルジョン 10 液 13. 2 重量部、造膜助剤 3. 5 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 40 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 4 を得た。

実施例 11

- 無機顔料ペースト 29. 4 重量部、チタン酸カリウムウィスカー粉末 15 7. 8 重量部、酸化チタンゾル 5. 2 重量部に水 23. 3 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 65. 7 重量部に対し、コロイダルシリカ 15. 6 重量部、シリコンエマルジョン液 18. 7 重量部、造膜助剤 3. 1 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 40 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 5 を得た。

実施例 12

- 無機顔料ペースト 32. 5 重量部、チタン酸カリウムウィスカー粉末 7. 6 重量部、酸化チタンゾル 0. 58 重量部に水 22. 7 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、顔料ベースを作製 25 した。この顔料ベース 63. 4 重量部に対し、コロイダルシリカ 27. 8 重量部、シリコンエマルジョン液 8. 9 重量部、造膜助剤 1. 0 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 40 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 6 を得た。

実施例 1 3

- 無機顔料ペースト 1 8 . 4 重量部、タルク 5 . 2 重量部、チタン酸カリウムウィスカー粉末 2 . 6 重量部、酸化チタンゾル 1 . 4 重量部に水 1 0 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを使用して混練し、
- 5 顔料ベースを作製した。この顔料ベース 3 7 . 6 重量部に対し、コロイダルシリカ 3 1 . 2 重量部、フッ素エマルジョン液 3 3 . 5 重量部、造膜助剤 3 . 7 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 4 0 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 7 を得た。

実施例 1 4

- 10 無機顔料ペースト 2 5 . 4 重量部、チタン酸カリウムウィスカー粉末 7 . 6 重量部、酸化チタンゾル 5 . 1 重量部に水 2 2 . 8 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 6 0 . 9 重量部に対し、コロイダルシリカ 1 5 . 3 重量部、シリコンエマルジョン液 1 4 . 0 重量部、アクリルウレタンエ
- 15 マルジョン液 9 . 7 重量部、造膜助剤 4 . 2 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 4 0 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 8 を得た。

実施例 1 5

- 酸化チタンゾル 2 . 6 重量部、コロイダルシリカ 8 2 重量部、シリコンエマルジョン液 1 5 . 4 重量部、造膜助剤 2 . 6 重量部を混合し、さらに水を添加して固形分濃度を 4 0 重量%とした後に攪拌翼によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 9 を得た。

比較例 4

- 無機顔料ペースト 3 6 . 6 重量部、酸化チタンゾル 1 3 . 9 重量部に
- 25 水 7 9 . 3 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、顔料ベースを作製した。この顔料ベース 1 2 9 . 3 重量部に対し、フッ素エマルジョン液 4 9 . 6 重量部、造膜助剤 8 . 2 重量部を添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 4 0 重量%とした後に攪拌翼によって

5 分間攪拌し塗料組成物 # 1 0 を得た。

比較例 5

無機顔料ペースト 3 5 . 8 重量部、酸化チタンゾル 6 . 1 重量部に水
7 7 . 8 重量部を添加した。この混合物をガラスビーズを用いて混練し、
5 顔料ベースを作製した。この顔料ベース 1 1 9 . 7 重量部に対し、アク
リルウレタンエマルジョン液 5 8 . 1 重量部、造膜助剤 9 . 2 重量部を
添加し、さらに水を添加して固形分濃度を 4 0 重量%とした後に攪拌翼
によって 5 分間攪拌し塗料組成物 # 1 1 を得た。

1 ~ 1 1 に関する塗料組成物の固形分の組成を表 4 に示す。塗料組
10 成物 # 1 ~ 1 1 はいずれも同様に消泡剤(サンノブコ(株)「SNデフォ
ーマー 3 9 7」)を塗料組成物に対し 0 . 3 重量%添加した。

【表 4】

実施例・比較例組成物の固形分組成と固形分濃度

(重量%)

	シリ コン エ ル マ ジ ン	コロ イ ダ シ リ カ	フ 素 マ ジ ン	ツ エ ル ヨ	光 触 媒 酸 化 チ タ ン	顔 料 (白)	チタン 酸カリ ウムイ スカ ー	タルク	アクリ ルウレ タンエ マルジ ン	固形分 濃 (%)
実施例 7	25				4.5	37.5	33			39.8
実施例 8			20		0.5	40	39.5			38.1
実施例 9	15		15		4.5	32.7	16	16.8		40.0
実施例 10	15	15	15		4.5	30	20.5			40.0
実施例 11	21	14			4.5	43	17.5			40.0
実施例 12	10	25			0.5	47.5	17.0			40.0
実施例 13		30	31		1.0	23	5	10		40.0
実施例 14	16	14			4.5	38	17.5		10	40.0
実施例 15	15.5	80			4.5					40.0
比較例 4			45		10	45				40.0
比較例 5					10	45			45	40.0

15

1. 塗膜性能評価

《試験体のコーティング方法》

1 5 0 mm × 6 5 mm に切断したスレート板にアクリル系有機シーラ
ー(スズカファイン製 商品名「EMシーラー」)をスプレー塗装し、室
20 温で 1 6 時間乾燥させた。アクリルシーラー層の膜厚は 4 0 ~ 5 0 μ m

とした。続いて、実施例、比較例に示す塗料組成物を直接スプレー塗装し、コーティング物を得た。この膜厚は40～50 μm とした。評価は室温にて所定の養生を行った後、実施した。必要に応じ、加熱乾燥を行った。

5 (塗装後のクラックの有無)

塗装後、室温にて1日乾燥を行った。クラックの有無の評価は、目視及び光学顕微鏡により試験片表面を観察し、クラックの有無を確認した。なお、顕微鏡としてキーエンス製 VK-8500 を使用し、倍率200倍で観察を行った。目視でクラックが確認できるものを×、顕微鏡でクラック
10 が確認されるものを△、クラックが確認されないものを○とした。

(初期密着性)

塗装後、室温にて14日間乾燥を行った。JIS K5400 8.5 付着性の試験方法に従い、Xカットテープ法試験を行った。まったく剥離のないものを○、部分的な剥離があるものを△、全面剥離したもの
15 を×とした。

また、有機塗装板、アクリル板への密着性評価の試験を別途行った。試験基材に試験塗料をスプレー塗装にて塗装した。膜厚は20 μm になるよう、調節した。試験体を室温にて14日間乾燥し、JIS K5400 8.5 に従い基盤目試験を行った。有機塗装板はスレート板にエポキシ系クリアシーラー塗料を塗布し、常温にて1日間乾燥させたもの
20 のに、上塗塗膜としてフッ素塗料（旭硝子コートアンドレジン社 「ボンフロン」）、ウレタン塗料（スズカファイン社 「ワイドウレタン」）、アクリルシリコン塗料（イサム塗料社 「ネオシリカ」）、アクリルエマルジョン塗料（スズカファイン社「AEPモダン」）を常温にて塗装した
25 ものにて実施した。

(耐候性試験)

塗装後、室温で2週間乾燥させた試験体の促進耐候性試験を600時間行った。促進耐候性の評価はJIS K5400 9.8 促進耐候性

試験のサンシャインカーボンアーク等式試験に基づいて試験を行った。試験後、クラック、チョーキングの程度を調べた。クラック確認方法は前記同様とした。チョーキングは指にて塗膜の脱落程度を調べた（○：脱落無し、△：表面が少し脱落、×：著しい脱落、××下塗塗料界面で剥離）。

（耐アルカリ性）

- J I S K 5 4 0 0 8. 2 1 耐アルカリ性試験に基づいて試験を行った。試験の手順は、容量 3 0 0 m l のビーカーに $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の炭酸ソーダ 5 % 水溶液を約 9 0 m m の高さまで入れ、この水溶液の中に試験片をほぼ垂直にして浸漬し、2 4 時間経過した後試験体を取り出し、直ちに水を静かにかけて表面を洗った後、付着している水を軽くふき取り、試験室に 3 時間静置した後、表面のひび割れ、膨れ及び軟化溶出がなく、浸さない部分に比べて、くもり及び変色の程度を試験溶液に浸さない部分と比較するものとする。
- 15 品質基準：割れ、膨れ、はがれ及び軟化溶出がなく、浸さない部分に比べて、くもり及び変色が著しくないことを○とした。

- アルカリ試験を行った試験体を洗浄後 3 時間以上室温で乾燥させた試験体にセロハン粘着テープを貼り付け、テープの上から消しゴムでこすって塗膜にテープを完全に付着させる。テープを付着させてから 1 ~ 2 分後に、テープの一方の端を持って塗面に垂直に保ち、瞬間的に引き剥がす。テープを剥がすときの抵抗の大きさが試験前と変わっていなければ○、抵抗がやや小さくなっていれば△、抵抗がほとんど無ければ×とした。
- 20

（親水性評価）

- 25 コーティング乾燥後、さらに $180^{\circ}\text{C} / 20$ 分で乾燥させた試験片に殺菌灯で $5 \text{ m W} / \text{c m}^2$ の紫外線を照射し、水との接触角の変化を測定し、 20° 以下になるまでの日数を評価した。また、コーティング後、加熱乾燥せず直ちに試験体を屋外に設置し（南向 / 45° 傾斜）、同様の評

価をおこなった。なお接触角測定には協和界面科学製 CX-150 を使用し、マイクロシリリングから水滴を滴下後、3～5 秒経過後に測定した。

実施例、比較例に関する塗装後のクラック、初期密着性、耐候性、耐アルカリ性、親水性に関する評価結果を表 5 に示す。また、有機塗料塗装板、アクリル板と実施例塗料の密着試験結果を表 6 に示す。

【表 5】

実施例・比較例の評価結果（その 1）

	塗装後クラック	塗装後テープ密着	耐候性		耐アルカリ		親水性	
			クラック	チョーキング	外観	テープ試験	殺菌灯ランプ	屋外暴露
実施例 7	○	○	○	○	○	○	5 日	1 6 5 日
実施例 8	○	○	○	○	○	○	4 日	1 2 3 日
実施例 9	○	○	○	○	○	○	4 日	9 0 日
実施例 1 0	○	○	○	○	○	○	1 日	4 5 日
実施例 1 1	○	○	○	○	○	○	1 日	2 0 日
実施例 1 2	○	○	○	○	○	○	4 日	6 5 日
実施例 1 3	○	○	○	○	○	○	2 日	6 5 日
実施例 1 4	○	○	○	○	○	○	2 日	6 5 日
実施例 1 5	○	○	○	△	○	△	5 日	1 6 5 日
比較例 4	○	○	△	×	○	○	1 日	4 5 日
比較例 5	○	○	×	×	○	○	1 日	4 5 日

10 【表 6】

有機塗料塗装板、アクリル板との珪盤目密着試験（その 2）

	有機塗料塗装板の上塗塗料				アクリル板
	フッ素塗料	ウレタン塗料	アクリルシリコン塗料	アクリル塗料	
実施例 1 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0
実施例 1 3	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0

以上のように、光触媒により自己浄化性を発揮する塗料組成物において、バインダー成分をシリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及び／又はコロイダルシリカとし、塗膜固形分中の光触

媒の含有量を5重量%未満にすることによって有機系の被塗物に塗布しても十分な密着性を有し、耐久性に優れる被覆部材を得ることが可能となった。さらに、無機着色顔料及び無機体質顔料を添加することによって耐久性能はさらに向上する。また、バインダーとして上記とは別種の

5 有機樹脂を添加しても同様な効果が得られることが確認できた。

更に、本発明の他のもう一つの好ましい形態を説明する。

この発明の好ましい形態の自己浄化性水性塗料組成物は、光照射により水との接触角が例えば 20° 以下まで低下するものであり、具体的には以下の(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の成分を含む。

10 (a) シリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン、

(b) ウィスカー、マイカ、タルクから選ばれる少なくとも一つ、

(c) 光触媒粒子、

15 (d) 無機着色顔料、

(e) 水

これから、各成分について説明する。

(a) 成分であるシリコーン被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマル
20 ジョンは、塗料のバインダー成分であり、光触媒粒子や顔料を固定化するものである。

具体的なシリコーンのエマルジョンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルト
25 リブロムシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリート
ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリイソプロ
ポキシシラン、エチルトリートブトキシシラン、n-プロピルトリメ
トキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリク

- ロルシラン、 n -プロピルトリブロムシラン、 n -プロピルトリイソプロボキシシラン、 n -プロピルトリ t -ブトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリクロルシラン、 n -ヘキシルトリブロムシラン、 n -ヘキシルトリ
- 5 イソプロボキシシラン、 n -ヘキシルトリ t -ブトキシシラン、 n -デシルトリメトキシシラン、 n -デシルトリエトキシシラン、 n -デシルトリクロルシラン、 n -デシルトリブロムシラン、 n -デシルトリイソ
- 10 プロボキシシラン、 n -デシルトリ t -ブトキシシラン、 n -オクタトリメトキシシラン、 n -オクタトリエトキシシラン、 n -オクタトリク
- ロルシラン、 n -オクタトリブロムシラン、 n -オクタトリイソプロボキシシラン、 n -オクタトリ t -ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、
- フェニルトリブロムシラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェニルトリ t -ブトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブ
- 15 ロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ t -ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリジブ
- ロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、トリフルオロ
- 20 プロピルトリイソプロボキシシラン、トリフルオロプロピルトリ t -ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ t -ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタ
- 25 アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリ t -ブトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロボキ

シシラン、 γ -アミノメタアクリロキシプロピルトリエトキシシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリエトキシシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリエトキシシシラン、 β -
5 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシシラン、 β -
- (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシシランの加水分解、脱水縮重合物などのエマルジョンが好適に利用できる。

フッ素樹脂エマルジョンとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオ
10 ロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリ
15 マー、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル-フルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、クロロトリフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テトラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーの
20 エマルジョンが好適に利用できる。

エマルジョンの造膜性を補助するため造膜助剤として溶剤を添加することが好ましい。造膜助剤の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デカノール等のアルコール類、セロソルブ、エ
25 チルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルプロピレングリコールモノモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレング

リコールイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のエーテル類、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、
5 プロピレングリコールイソブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類などが好適に利用できる。

耐アルカリ性や硬度の点から、固形分中のシリコーン樹脂を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョンの固形分の総割合は10重量%より多いことが好ましく、20重量%以上がより好ましい。

また、(b)成分であるウイスキー、マイカ、タルクは乾燥収縮や熱衝撃の際のクラック防止及び付着性の向上に効果がある。ウイスキーには酸化チタン、炭酸カルシウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、
15 ホウ酸アルミニウムウイスキーなどがある。クラック防止効果を得るには、添加量は固形分の5重量%より多いことが好ましく、10重量%以上がより好ましい。また、50重量%より多くなると硬度や耐アルカリ性が低下してしまうので50重量%以下が好ましい。

ウイスキーにおいてはアスペクト比（長さ：径の比）がクラック防止
20 に影響を及ぼすことが知られており、後述の実施例でもマイカ（板状）ではウイスキーと同じ添加量でも僅かにクラックが発生していた。したがって、マイカとウイスキーとを比較した場合には、ウイスキーの方がより好ましいと言える。

また、(c)成分である光触媒粒子としては、光触媒活性を有するものであれば特に制限はないが、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等が挙げられる。さらに光触媒内部及び／又は表面に、第二成分としてV、Fe、
25 Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt及びAuを担持したものは光触媒活性が向上しており、望ましい。

これらの中でも酸化チタンが、その光触媒活性、化学的安定性、安全性、入手の容易さ及びコストの面で好ましい。なお、酸化チタンは結晶型がアナターゼ型であるものを用いる方が、光触媒活性が強い为好ましい。

- 5 光触媒粒子は粉末の形でゾルの形で用いることができる。固形分中の光触媒粒子の割合は親水化速度の点から0.5重量%より大きいことが好ましく、20重量%より大きいことがより好ましく、25重量%以上がさらに好ましい。

- 二酸化チタンの一次粒子径は1~100nmのものが好ましい。一次
10 粒子径が1nmより小さいものは微粒子の分散液の安定性が無く二次凝集してしまい塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。また、一次粒子径が100nmより大きいものも塗膜を形成したときの光触媒活性が低くなるので好ましくない。

- また、(d)成分である着色顔料には、大きく分けて無機顔料、有機顔
15 料があるが有機顔料は光触媒作用により分解されて色あせが起きるので無機着色顔料が好ましい。

- なお、無機着色顔料としては、酸化チタン白、チタンイエロー、スピ
ネルグリーン、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒
などの金属酸化物系、アルミナホワイト、黄色酸化鉄などの金属水酸化
20 物系、紺青などのフェロシアン化合物系、黄鉛、ジクロロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸鉛系、硫化亜鉛、朱、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物、セレン化合物系、バライト、沈降性硫酸バリウムなどの硫酸塩系、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩系、含水珪酸塩、クレー、群青などの珪酸塩系、カーボ
25 ンブラックなどの炭素系、アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛粉末などの金属粉系、雲母・酸化チタン系などのパール顔料系などが挙げられる。

塗料の充填性を高める体質顔料としてシリカ粒子を配合することが可能である。ここに用いるシリカ粒子としてはコロイダルシリカ、シリカ

アエロジルなどが好適である。

なお、本発明による組成物に含まれる溶媒としては、(d)水を用いる。

本発明により得られる塗膜の乾燥膜厚としては屋外光の紫外線を遮蔽するため5 μm 以上が望ましく、10 μm 以上がさらに望ましい。

- 5 本発明の塗料組成物において、前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分における固形分の和は、塗料組成物全体に対して10重量%以上であるのがよい。

そうであることによって、塗膜の着色の仕方が一様化しやすくなる。また、塗布時の塗料垂れも生じ難くなる。

- 10 本発明の塗料組成物において、前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分における固形分の和は、塗料組成物全体に対して30重量%を越えるとさらに好ましい。そうであることによって、ローラー塗装によって1、2回の塗布のみで特に重ね塗りをせずとも充分な耐候性が発揮される。

- 15 本発明の塗料組成物において、前記(a)成分、(b)成分及び(c)成分における固形分の和は、塗料組成物全体に対して60重量%以下であるのがよい。

そうであることによって、塗料の保存安定性が充分となる。

- 20 また、本発明の塗料組成物に、必要に応じて沈降防止剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、増粘剤などを添加してもよい。

- 本発明のコーティング組成物を被覆使用できる基材としては、降雨による自己浄化が期待でき、かつ不透明であっても問題がない屋外用途においては、例えば、金属、セラミックス、プラスチック、木材、石、セメント、コンクリート、それらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等である。より具体的には、外壁や屋根のような建物外装、窓枠、
25 鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイのような乗物の外装及び塗装、看板、交通標識、防音壁、碑子、雨戸、街灯、舗道、屋外照明、人工滝・人工噴水用石材・タイル、橋、外壁材、壁間や硝子間のシーラ

一、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、屋根樋、機械装置や物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材、及びそれら物品に貼着可能なフィルム、ワッペン等である。

- 5 本発明に基づく自己浄化性水性塗料組成物の実施例を示す。

まず、塗料組成物の構成材料を示す。

《塗料構成材料》

- ・ チタン酸カリウムウィスカー：大塚化学（株）製 HT300
- ・ タルク：日本タルク（株）製 P 3
- 10 ・ 無機着色顔料：酸化チタン白 大日精化工業（株）製 MF5760
- ・ 光触媒粒子：酸化チタンゾル 石原産業（株）製 STS-21 平均一次粒径：10 nm 固形分濃度：38.4%
- ・ シリコーン樹脂：シリコーンエマルジョン 商品名「BS45」（製造所：ワッカーケミカルズイーストアジア（株）、樹脂含有率50%）
- 15 ・ フッ素樹脂：フッ素樹脂エマルジョン 商品名「ルミフロンFE4300」（製造所：旭硝子（株）、樹脂含有率48%）
- ・ コロイダルシリカ：日産化学ST-50 固形分48%
- ・ 溶媒：水
- ・ 造膜助剤：テキサノール 商品名「CS-12」（製造所：チッソ（株））
- 20

以上を実施例に示す固形分割合となるよう配合、攪拌した後、使用した。

尚、コロイダルシリカは体質顔料（充填材）として添加している。

《試験体のコーティング方法》

- 25 150 mm×65 mmに切断したスレート板にアクリル系有機シーラーをスプレー塗装し、室温で16時間乾燥させた。アクリルシーラー層の膜厚は40～50 μ mとした。続いて、実施例、比較例に示す塗料組成物を直接スプレー塗装し、コーティング物を得た。この膜厚は40～

50 μm とした。必要に応じ、加熱乾燥を行った。

以下、塗膜性能に及ぼす本発明の効果を実施例を示し説明する。内容としては①塗料溶媒の種類、②ウイスキーの量とクラックの関係、③顔料濃度と隠蔽性の関係、④光触媒量と親水化速度の関係、⑤シリコーン樹脂量或いはフッ素樹脂量と耐アルカリ性の関係、⑥マイカを使用した際のクラックの発生についてである。尚、各実施例と比較例における評価方法は以下の通りである。

(クラックの有無)

クラックの有無の評価は、目視及び光学顕微鏡により試験片表面を観察し、クラックの有無を確認した。なお、顕微鏡としてキーエンス製 VK-8500 を使用し、倍率 1000 倍で観察を行った。

(促進耐候性)

促進耐候性の評価は J I S K 5 4 0 0 9.8 促進耐候性試験のサンシャインカーボンアーク等式試験に基づいて試験を行った。促進耐候性試験体は指にて塗膜を軽く摺動し、チョーキングの程度を調べた。

(耐アルカリ性)

J I S K 5 4 0 0 8.21 耐アルカリ性試験に基づいて試験を行った。試験の手順は、容量 300 ml のビーカーに $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の炭酸ソーダ 5 % 水溶液を約 90 mm の高さまで入れ、この水溶液の中に試験片をほぼ垂直にして浸漬し、24 時間経過した後試験体を取り出し、直ちに水を静かにかけて表面を洗った後、付着している水を軽くふき取り、試験室に 3 時間静置した後、表面のひび割れ、膨れ及び軟化溶出が無いか調べ、浸さない部分に比べて、くもり及び変色の程度を比較するものとする。

品質基準：割れ、膨れ、はがれ及び軟化溶出がなく、浸さない部分に比べて、くもり及び変色が著しくないこと。

(テープ剥離試験)

テープ剥離試験の操作方法は、アルカリ試験を行った試験体を洗浄後

- 3 時間以上室温で乾燥させた試料にセロハン粘着テープを貼り付け、テープの上から消しゴムでこすって塗膜にテープを完全に付着させる。テープを付着させてから 1～2 分後に、テープの一方の端を持って塗面に垂直に保ち、瞬間的に引き剥がす。テープを剥がすときの抵抗の大きさが試験前と変わっていなければ○、抵抗がやや小さくなっていれば△、抵抗がほとんど無ければ×とした。

(紫外線照射時の親水性)

- コーティング乾燥後、さらに 180℃/20 分で乾燥させた試験片に殺菌灯で 3 mW/cm² の紫外線を照射し、水との接触角の変化を測定し、20°以下になるまでの日数を評価した。また、コーティング乾燥後、屋外に試験体を設置し(南向/45°傾斜)同様の評価をおこなった。なお、接触角測定には協和界面科学製 CX-150 を使用し、マイクロシリッジから水滴を滴下後、3～5 秒経過後に測定した。

(隠蔽性)

- 15 黒色アクリルエマルジョンペイントを塗ったスレート板と白色アクリルエマルジョンペイントを塗ったスレート板を用意し、それぞれに本発明の塗料をローラーを用いて塗装を行った。塗装は二度塗りした。このときの膜厚は他の評価のサンプルと同じ約 40～50 μm とし、目視で塗膜の明るさの差を調べた。

- 20 (有機塗装板、アクリル板との密着性)

- 有機塗装板、アクリル板への密着性評価の試験を別途行った。試験基材に試験塗料をスプレー塗装にて塗装した。膜厚は 20 μm になるよう、調節した。試験体を室温にて 14 日間乾燥し、JIS K5400 8.5 に従い碁盤目試験を行った。試験基材はスレート板にエポキシ系クリアシーラー塗料を塗布し、常温にて 1 日間乾燥させたものに、上塗塗膜としてフッ素塗料(旭硝子コートアンドレジン社「ボンフロン」)、ウレタン塗料(スズカファイン社「ワイドウレタン」)、アクリルシリコン塗料(イサム塗料社「ネオシリカ」)、アクリルエマルジョン塗料

(スズカファイン社「AEPモダン」)を常温にて塗装して作製した。

以下に具体的な実施例と比較例について述べる。

① 溶媒種類の影響

実施例 16

- 5 光触媒粒子、水性シリコーンエマルジョン、ウィスカー、顔料、コロイダルシリカ、水を表7の固形分比率になるように配合し、十分に攪拌して塗料組成物#12を得た。続いて光触媒粒子、水性フッ素エマルジョン、ウィスカー、タルク、顔料、コロイダルシリカ、水を表7の固形分比率になるように配合し、十分に攪拌して塗料組成物#13を得た。
- 10 固形分濃度は40重量%に調節した。これらの塗料組成物#12、#13を前記した《試験体作製方法》に従いコーティングを行い試料#12s、#13sを得た。

比較例 6

- 光触媒粉末(石原産業(株)「ST21」)、テトラメトキシシラン(四
15 官能シラン)、チタン酸カリウムウィスカー(同上)、顔料、硬化触媒、コロイダルシリカ(同上)、イソプロピルアルコールを用いて表7に示す固形分比率になるように配合し、十分に攪拌して塗料組成物#14とこの塗料組成物#14を塗布した試料#14Sを得た。

- 20 塗装後、直ちに試料#12s、#13s、#14sを1週間屋外に暴露した。また、同様の試験体を室温で14日間養生した後、促進耐候性試験を600時間行った。

- 屋外暴露では試料#12s、#13sは顕微鏡で観察してもクラックがないが、試料#14sはクラックが目視でも非常に多く確認された。促進耐候性試験(600時間)では試料#12s、#13sは顕微鏡のみでクラックが観察され、チョーキングが起こっていなかった。これに
25 対し試料#14sは目視で視認できる極めて多くのクラックが観察され、塗膜表層の著しいチョーキングが確認された。

本発明の塗料組成物は水を溶媒とし、水溶性樹脂で塗料化したため溶

剤系シリコン樹脂塗料のように下塗有機塗膜を溶媒で侵すこと無く、有機塗膜に直接塗装してもクラックやチョーキングを起こさない耐候性能がある塗膜であることが確認された。

5 【表 7】

溶媒の種類

試料	酸化チタン	シリコン樹脂	フッ素樹脂	タルク	ウィスカー	顔料	シリカ	触媒	溶媒	外観屋外暴露	外観S W O M
#12 s	25	21	—	—	17	23	14	0	水	○	○
#13 s	1	—	23	11	5	21	39	0	水	○	△
#14 s	24.5	21	—	—	17	23	14	0.5	IPA	×	×

表 7 において、シリカはコロイダルシリカ、以下の表も同じ。

クラック指標 ○：クラック無、△：顕微鏡でクラック確認、×：目視でクラック確認、以下の表も同じ。

10

②ウィスカー、タルクの有無とクラックの関係

実施例 1 7

表 8 に基づいて塗料組成物 # 1 5、# 1 6 を調合し、それぞれ試料 # 1 5 s、# 1 6 s を得た。

15 比較例 7

ウィスカーのない組成で塗料組成物 # 1 7 を調合し、試料 # 1 7 s を得た。

コーティングした後、直ちに試料 # 1 5 s、# 1 6 s、# 1 7 s を屋外に 1 週間暴露しクラックの観察を行った。

20 試料 # 1 5 s、# 1 6 s では顕微鏡で観察してもクラックのない膜が得られたが、試料 # 1 7 s ではクラックが目視でも非常に多く確認された。

【表 8】

ウィスカー、タルク有無とクラック

試料	酸化チタン	シリコーン樹脂	フッ素樹脂	タルク	ウィスカー	顔料	シリカ	溶媒	外観屋外暴露
#15s	25	21	—	—	17	23	14	水	○
#16s	1	—	23	11	5	21	39	水	○
#17s	30	25	—	—	0	28	17	水	×

③ウィスカーの量とクラックの関係

5 実施例 18

実施例 16 と同様に以下の表 9 に基づいた比率で配合し、十分に攪拌して塗料組成物 #18、#19 を調合し、試料 #18s、#19s を得た。

コーティング後、試料 #18s と #19s を直ちに屋外に 1 週間暴露し、クラックの観察を行った。

試料 #18s では顕微鏡で観察してもクラックのない膜が得られたが、試料 #19s では光学顕微鏡を用いて 1000 倍に拡大してクラックの有無を観察したところ非常に多くのクラックが確認された。

本発明の塗料組成物では、クラック発生を防止するために 5 % 以上のウィスカー添加が必要である。

【表 9】

ウィスカー量とクラック

試料	酸化チタン	シリコーン樹脂	ウィスカー	顔料	シリカ	溶媒	外観
#18s	25	21	17	23	14	水	○
#19s	25	24	5	28	18	水	△

20 ④顔料濃度と隠蔽性の関係

実施例 19

実施例 16 と同様に以下の表 10 に基づいて塗料組成物 #20、#21 を調合した。黒鋼板と白鋼板を用意し、それぞれの上に塗料組成物 #

20、#21を塗布して隠蔽性を調べた。試料#20sでは隠蔽性が十分だったのに対し、試料#21sでは塗膜の明るさの差が目視で確認でき、隠蔽性が十分とは言えなかった。

本発明の塗料組成物では隠蔽性を十分にするためには無機着色顔料を5 10%以上、好ましくは20%以上添加する必要がある。

【表10】

顔料と隠蔽性

試料	酸化チタン	シリコーン樹脂	ウイスキー	顔料	シリカ	溶媒	隠蔽
#20s	25	21	17	23	14	水	良好
#21s	32	27	21	10	10	水	不十分

10 ⑤光触媒量と親水化速度の関係

実施例20

実施例16と同様に以下の表11に基づいて塗料組成物#22、#23、#24を調合し、基板に塗布して試料#22s、#23s、#24sを作製した。試験方法に記した加熱乾燥(180℃/20分)を行った後、殺菌灯照射下で1日おきに接触角を測定し、20°以下に達するまで照射を継続した。また、加熱乾燥を行っていない試験体を屋外暴露し、接触角が20°に達するまで屋外暴露を継続した。

表11に示すように、接触角20°以下に達するまでの殺菌灯照射日数は試料#22s、#23sが2日、#24sは3日だった。また、屋外暴露では#22sが45日、#23s、#24sが60日で接触角が20°以下になった。

従って、本発明の塗料配合物では酸化チタンが1%と微量でも塗装面が水接触角20°以下に親水化することが確認できた。

【表 1 1】

光触媒量と親水化速度

試料	酸化チタン	シリコン	フッ素樹脂	タルク	ウィスカー	顔料	シリカ	溶媒	屋外暴露 20° 到達	殺菌灯 20° 到達
# 22 s	25	25	—	—	15	25	10	水	45 日	2 日
# 23 s	20	27	—	—	16	26	11	水	60 日	2 日
# 24 s	1	—	15	10	10	25	39	水	60 日	3 日

⑥シリコン樹脂量、フッ素樹脂量と耐アルカリ性の関係

5 実施例 2 1

実施例 1 6 と同様に以下の表 1 2 に基づいて塗料組成物 # 2 5、# 2 6、# 2 7 を調合し、試料 # 2 5 s、# 2 6 s、# 2 7 s を作製した。コーティング後、7 日間室内で養生した後、前記した J I S A 5 4 0 に基づいて炭酸ソーダ 5 % 水溶液に 2 4 時間浸漬を行った。試料 # 2 5 s、# 2 6 s、# 2 7 s とともに外観観察では、いずれも割れ、膨れ、はがれ及び軟化溶出はなかった。浸さない部分に比べて色は若干白くなっていたが著しい差ではなかった。

乾燥後に行ったテープ試験では試料 # 2 5 s、# 2 6 s ではテープ剥離時に浸漬前と同様の抵抗があった（評価：○）。試料 # 2 7 s では浸漬前に比べて抵抗が小さくなっていた（評価：△）。

本発明の塗料配合物では耐アルカリ性を保持するためシリコン樹脂及び又はフッ素樹脂を 1 0 % 以上、望ましくは 2 0 % 以上にすることが必要であることを確認した。

【表 1 2】

シリコン樹脂量、フッ素樹脂量と耐アルカリ性

試料	酸化チタン	シリコン	フッ素樹脂	タルク	ウイスカー	顔料	シリカ	溶媒	外観
# 2 5 s	2 5	2 5	—	—	1 5	2 5	1 0	水	テープ試験○
# 2 6 s	1	—	2 4	1 0	5	2 1	3 9	水	テープ試験○
# 2 7 s	2 9	1 0	—	—	2 0	2 6	1 5	水	テープ試験△

⑦マイカを使用した時のクラック

5 実施例 2 2

実施例 1 6 と同様に以下の表 1 3 に基づいて塗料組成物 # 2 8 及びウイスカーの代わりにマイカを用い塗料組成物 # 2 9、# 3 0 を調合し、試料 # 2 8 s、# 2 9 s、# 3 0 s を作製した。コーティング後、直ぐに屋外暴露 7 日間実施した。

- 10 試料 # 2 8 s では、チタン酸カリウムウイスカーを 1 5 重量% 添加すれば顕微鏡でもクラックは観察されなかった。一方、マイカの場合 (# 2 9 s、# 3 0 s)、1 5 重量% 添加では乾燥後に顕微鏡でクラックが数は少ないが観察された。

15 【表 1 3】

マイカを使用した時のクラック

試料	酸化チタン	シリコン	マイカ	ウイスカー	顔料	シリカ	溶媒	外観
# 2 8 s	3 0	2 5	—	1 5	2 0	1 0	水	○
# 2 9 s	3 0	2 5	1 5 * 1	0	2 0	1 0	水	○
# 3 0 s	3 0	2 5	1 5 * 2	0	2 0	1 0	水	△

* 1 : マイカ粒径 2 5 μm、 * 2 : マイカ粒径 5 0 μm

⑧塗料固形分濃度と膜厚の関係

20 実施例 2 3

表 7 の塗料組成物 # 1 2 に基づいて配合した塗料を固形分濃度を 1 0 、
2 0 、3 0 、4 0 重量％で調製し、それぞれ塗料組成物 # 3 1 、# 3 2 、
3 3 、# 3 4 と試料 # 3 1 s 、# 3 2 s 、# 3 3 s 、# 3 4 s を得た。
アルミ板上に第一回目のローラー塗工を行った。3 時間後、第二回目の
5 ローラー塗工を行った。ローラーでの 2 回重ね塗り塗装は着色上塗塗料
の一般的な塗装仕様である。8 0 ℃ / 3 0 分乾燥後、電磁式膜厚計 ((株)
ケツト科学研究所製、商品名: 「イソスコープ M P 3 0 」) によって膜厚
を測定した。膜厚の測定結果を表 1 4 に示す。

比較例 8

10 表 7 の塗料組成物 # 1 2 に基づいて配合した塗料を固形分濃度を 5 %
に調製し (# 3 5)、アルミ板上に第一回目のローラー塗工を行った。3
時間後、第二回目のローラー塗工を行った。8 0 ℃ / 3 0 分乾燥後、電
磁式膜厚計によって膜厚を測定した。

塗料の固形分を 1 0 % 以上にすると塗装後の膜厚が 1 0 μ m 以上とな
15 る。この時、紫外線の透過率は約 1 % となり十分な紫外線遮蔽効果を示
す。逆に固形分を 5 % 未満にすると紫外線が数 1 0 % 透過し、光触媒層
が下塗を侵すことや、紫外線自体での劣化を懸念する必要が有る。

従って、固形分濃度は通常の塗装方法で十分な膜厚を保持可能な 1
0 % 以上が好ましい。また、固形分濃度を 3 0 % 以上にすると、粘度が
20 上がり (1 5 0 c p s 以上となり) ローラー塗工の際のダレが防止でき
ることが確認された。なお、ここで粘度は B 型回転粘度計を用い、室温
2 0 ℃ の環境下で測定した。

【表 1 4】

25 膜厚と塗料固形分濃度の関係

	塗料固形分濃度				
	5 % (# 3 5)	1 0 % (# 3 1)	2 0 % (# 3 2)	3 0 % (# 3 3)	4 0 % (# 3 4)
平均膜厚 (μ m)	3 . 5	1 1 . 1	2 4 . 7	3 3 . 3	4 5 . 6
粘度 (c p s)	2 0 未満	2 0 未満	3 0	1 5 0	5 0 0

⑨有機塗装板、アクリル板との密着性

- 表 7 の塗料組成物 # 1 3 に基づいて配合した塗料を用いて有機塗装板、アクリル板との密着性試験を行った。試験塗料は固形分を 4 0 重量 % に 5 調節した。試験結果を表 1 5 に示す。

【表 1 5】

有機塗装板、アクリル板との密着性

	有機塗装板の上塗塗料種類				アクリル板
	フッ素塗料	ウレタン塗料	アクリルシリコン塗料	アクリル塗料	
塗料組成物 # 1 3	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0	1 0 0 ／ 1 0 0

10

試験結果より、本発明の塗料配合物は有機塗装板、アクリル板に対しプライマーを挿入しなくても十分な密着性が得られることを確認した。

産業上の利用可能性

- 15 以上に説明したように、本発明によれば、光触媒を添加したことによる防汚、親水効果が発揮される。また、プラスチックなどの有機系基材表面に形成する塗膜の厚みを厚くしても、クラックが発生せず、しかも剥離強度に優れた塗膜となる水性塗料組成物が得られる。

- また、本発明によれば、光触媒粒子又はゾルを含むことで自己浄化性を 20 発揮する塗料組成物において、バインダー成分をシリコーン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及び／又はコロイダルシリカとし、塗膜固形分中の光触媒の含有量を 5 重量 % 未満にすることによって有機系の被塗物に塗布しても十分な密着性を有し、耐久性に優れた 25 被覆部材を得ることが可能となった。さらに、無機着色顔料及び無機体

質顔料を添加することによって耐久性能はさらに向上する。

- 更に、本発明によれば、光触媒粒子またはゾルを含むことで自己浄化性を発揮する塗料組成物において、シリコーン被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成
- 5 可能な水性エマルジョンとウイスキーを含むようにすることで、外壁用塗料として要求される数 μm ～数十 μm の厚さの塗膜形成とクラックの発生防止の両方を同時に満足することが可能となる。また紫外線を遮蔽するのに十分な厚膜をつけた塗膜は有機塗膜に十分な密着性を示す。

請 求 の 範 囲

1. (a)光触媒性酸化物粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水と、を少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、

- 5 前記(a)成分の平均粒径は、前記(b)成分中に分散した粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする光触媒性コーティング剤。

2. (a)光触媒性酸化物粒子と、(b)疎水性樹脂エマルジョンと、(c)水と、(d)シリカ粒子と、を少なくとも含んだ光触媒性コーティング剤であって、

- 10 前記(a)成分及び(d)成分の平均粒径は、前記(b)成分中に分散した粒子の平均粒径よりも小さいことを特徴とする光触媒性コーティング剤。

3. 前記(a)成分の平均粒径は5～50nmであり、前記(b)成分中に分散した粒子の平均粒径は80～300nmであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光触媒性コーティング剤。

- 15 4. 前記(a)成分の平均粒径は5～50nmであり、前記(d)成分の平均粒径は5～100nmであり、前記(b)成分に分散した粒子の平均粒径は80～300nmであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の光触媒性コーティング剤。

- 20 5. 前記(a)成分の全固形分中の配合割合が1～20重量%であり、前記(b)成分の配合割合が5～99重量%であり、前記(c)成分の配合割合が固形分100重量部に対して10～500重量部であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第3項に記載の光触媒性コーティング剤。

- 25 6. 前記(a)成分の全固形分中の配合割合が1～20重量%であり、前記(d)成分の配合割合が1～90重量%であり、前記(b)成分の配合割合が5～98重量%であり、前記(c)成分の配合割合が固形分100重量部に対して10～500重量部であることを特徴とする請求

の範囲第2項又は第4項に記載の光触媒性コーティング剤。

7. 前記(a)成分の全固形分中の割合が1～5重量%であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の光触媒性コーティング剤。

8. 前記(a)成分の全固形分中の割合が1～5重量%であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の光触媒性コーティング剤。

9. 前記(b)成分は、フッ素樹脂エマルジョン、シリコンエマルジョンのうちの1種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項に記載の光触媒性コーティング剤。

10. 請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載の光触媒性コーティング剤を疎水性物質を表面に有する基材表面に被覆し、硬化せしめることを特徴とする光触媒性複合材の製造方法。

11. 前記硬化は常温で行うことを特徴とする請求の範囲第10項に記載の光触媒性複合材の製造方法。

12. 請求の範囲第10項又は第11項に記載の光触媒性複合材の製造方法によって得られることを特徴とする光触媒性複合材。

13. 以下の(a)、(b)、及び(c)成分を含み、(b)成分の固形分が塗料全固形分の5重量%未満であることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

(a) シリコン樹脂被膜を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン及び／又はコロイダルシリカ、

(b) 光触媒粒子又は光触媒ゾル、

(c) 水

14. 請求の範囲第13項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、さらに無機着色顔料を含有することを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

15. 請求の範囲第13項又は第14項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、さらに無機体質顔料を含有することを特徴とする自己浄

化性水性塗料組成物。

16. 前記無機体質顔料は、酸化チタンウイスカー、チタン酸カリウムウイスカー、マイカ、及びタルクであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の自己浄化性水性塗料組成物。

5 17. 請求の範囲第13項乃至第16項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記(a)成分以外の樹脂としてさらに有機系樹脂を含むことを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

10 18. 請求の範囲第13項乃至第17項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、塗料組成物の固形分濃度が10重量%以上であることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

19. 請求の範囲第13項乃至第18項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記塗料組成物を有機系の被塗物へ直接塗布することを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

15 20. 請求の範囲第13項乃至第19項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記塗料組成物を太陽光が照射され、かつ降雨のあたりうる箇所に塗装し、常温で乾燥後、6ヵ月曝露した塗面の水との接触角が20°以下であることを特徴とする自己浄化性塗料組成物。

20 21. 請求の範囲第13項乃至第20項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記塗料組成物の塗膜が常温にて形成されることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

22. 請求の範囲第13項乃至第21項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物を基材に塗布してなる自己浄化性部材。

25 23. 請求の範囲第22項に記載の自己浄化性部材において、形成された自己浄化性水性塗料組成物の乾燥塗膜厚が5 μ m以上であることを特徴とする自己浄化性部材。

24. 請求の範囲第22項又は第23項に記載の自己浄化性部材において、塗装を行う基材が有機塗膜を有する基材であることを特徴とする自

己浄化性部材。

25. 以下の (a)、(b)、(c)、(d) 及び (e) の成分を含み、光照射により水との接触角が低下することを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

- 5 (a) シリコーン樹脂を形成可能な水性エマルジョンからなるシリコーン樹脂前駆体及び／又はフッ素樹脂を形成可能な水性エマルジョン、
 (b) ウィスカー、マイカ、及びタルクから選ばれる少なくとも一つ、
 (c) 光触媒粒子、
 (d) 無機着色顔料、
10 (e) 水

26. 請求の範囲第25項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、基材に塗膜を形成後に、紫外線強度 $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の光を3日照射した後の水との接触角が 20° 以下であることを特徴とする自己浄化性塗料組成物。

- 15 27. 前記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、及び (d) 成分における固形分の和が、塗料組成物全体に対して10重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第25項又は第26項に記載の自己浄化性水性塗料組成物。

- 20 28. 前記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、及び (d) 成分における固形分の和が、塗料組成物全体に対して30重量%を越えることを特徴とする請求の範囲第25項乃至第27項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物。

- 25 29. 前記 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、及び (d) 成分における固形分の和が、塗料組成物全体に対して60重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第25項乃至第28項のいずれか1項に記載の自己浄化性水性塗料組成物。

30. 請求の範囲第25項乃至第29項のいずれか1項に記載の自己浄化性塗料組成物において、前記 (a) 成分が塗料組成物全体の固形分の

1 0 重量%以上であり、前記（b）成分が塗料組成物全体の固形分の 5 重量%以上であることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

3 1. 請求の範囲第 2 5 項乃至第 3 0 項のいずれか 1 項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記（c）成分が塗料組成物全体の固形分の 0. 5 重量%以上であることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

3 2. 請求の範囲第 2 5 項乃至第 3 1 項のいずれか 1 項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、（d）成分が塗料組成物全体の固形分の 1 0 重量%以上であることを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

10 3 3. 請求の範囲第 2 5 項乃至第 3 2 項のいずれか 1 項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、前記（b）成分としてチタン酸カリウムウィスカーを含むことを特徴とする自己浄化性水性塗料組成物。

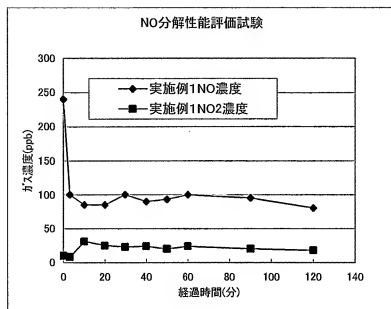
3 4. 請求の範囲第 2 5 項乃至第 3 3 項のいずれか 1 項に記載の自己浄化性水性塗料組成物において、さらにシリカ粒子を加えたことを特徴とする自己浄化性塗料組成物。

3 5. 請求の範囲第 2 5 項乃至第 3 4 項のいずれか 1 項に記載の自己浄化性水性塗料組成物を基材に塗布してなることを特徴とする自己浄化性部材。

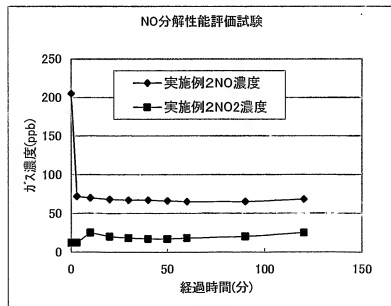
3 6. 請求の範囲第 3 5 項に記載の自己浄化性部材において、塗装を行う基材が有機塗膜を有する基材であることを特徴とする自己浄化性部材。

1 / 3

第 1 図

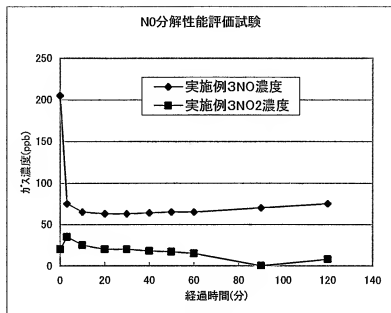


第 2 図

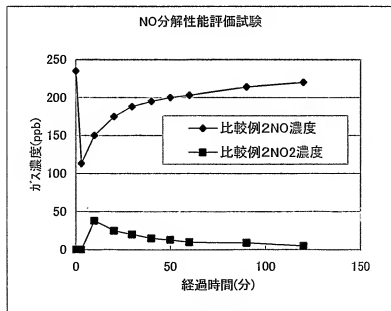


2 / 3

第3図

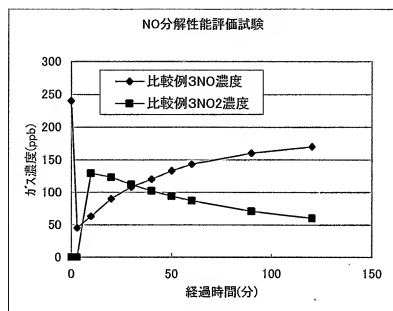


第4図

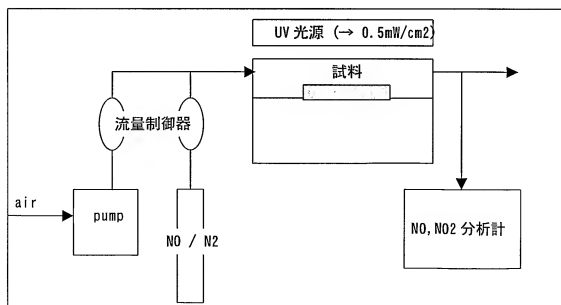


3 / 3

第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D7/12, 5/02, 201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D7/12, 5/02, 201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-279886 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Full text (Family: none)	1-15, 18-24 16-36
Y	JP 2002-69376 A (Toto Ltd., Okitsumo Kabushiki Kaisha), 08 March, 2002 (08.03.02), Full text (Family: none)	9-36
X, E Y, E	JP 2003-206434 A (Asia Industry Co., Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Full text (Family: none)	1-8, 10-36 9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 08 September, 2003 (08.09.03)

 Date of mailing of the international search report
 30 September, 2003 (30.09.03)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-249871 A (Toli Corp.), 22 September, 1997 (22.09.97),	1,3,5,7-13, 18-24
Y	Full text (Family: none)	9-36
X	JP 11-100543 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99),	1,3,5,7,8, 10-12
Y	Full text (Family: none)	17-24
X	JP 10-251565 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98),	1,3,5,7,8, 10-12
Y	Full text (Family: none)	17-24
X	JP 9-157549 A (Sun Energy Kabushiki Kaisha), 17 June, 1997 (17.06.97),	1,3,5,7,8, 10-12
Y	Full text (Family: none)	17-24
X	JP 9-234375 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97);	1-8,10-12 17-24
Y	Full text (Family: none)	
X	JP 11-140433 A (Toto Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99),	1-8,10-12 17-24
Y	Full text (Family: none)	
X	WO 99/51345 A1 (AHLSTROM PAPER GROUP RESEARCH AND COMPETENCE CENTER), 14 October, 1999 (14.10.99),	13,18-24 13-36
Y	Full text & JP 2002-510717 A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D7/12, 5/02, 201/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D7/12, 5/02, 201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 [†] 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 10-279886 A (信越化学工業株式会社) 199 8.10.20 全文 (ファミリーなし)	1-15, 18-24 16-36
Y	J P 2002-69376 A (東陶機器株式会社、オキツモ株 式会社) 2002.03.08 全文 (ファミリーなし)	9-36
X, E Y, E	J P 2003-206434 A (亜細亜工業株式会社) 200 3.07.22 全文 (ファミリーなし)	1-8, 10-36 9-12
X	J P 9-249871 A (東リ株式会社) 1997.09.2	1, 3, 5, 7-13, 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって明瞭である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 V 9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	2 全文 (ファミリーなし)	8-24 9-36
X	J P 11-100543 A (ダイキン工業株式会社) 199	1,3,5,7-13,1
Y	9.04.13 全文 (ファミリーなし)	8-24 9-36
X	J P 10-251565 A (関西ペイント株式会社) 199	1,3,5,7,8,10
Y	8.09.22 全文 (ファミリーなし)	-12 17-24
X	J P 9-157549 A (サンエネルギー株式会社) 199	1,3,5,7,8,10
Y	7.06.17 全文 (ファミリーなし)	-12 17-24
X	J P 9-234375 A (三菱製紙株式会社) 1997.0	1-8,10-12
Y	9.09 全文 (ファミリーなし)	17-24
X	J P 11-140433 A (東陶機器株式会社) 1999.0	1-8,10-12
Y	5.25 全文 (ファミリーなし)	17-24
X	WO 99/51345 A1 (AHLSTROM PAPER GROUP RESEARCH	13,18-24
Y	AND COMPETENCE CENTER) 1999.10.14 全文 & J P 2002-510717 A	13-36